

ANNALEN
DER
PHYSIK

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF,
G. u. E. WIEDEMANN, P. DRUDE

VIERTE FOLGE
BAND 70 HEFT 3
DER GANZEN REIHE 375. BANDES 3. HEFT

KURATORIUM:
M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN. E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK



L E I P Z I G

VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH

Bestellungen auf die „Annalen“ werden von allen Buchhandlungen und der Verlagsbuchhandlung entgegengenommen. Im Jahre 1923 erscheinen Bd. 70, 71 und 72 je 8 Hefte. Preis von Band 70 für Belgien, Luxemburg und Frankreich Fr. 47.—, Dänemark Kr. 20.—; England £ -19—; Finnland Marka 60.—; Holland fl. 11.—; Japan £ -19—; Italien Lire 60.—; Norwegen Kr. 22.—; Schweden Kr. 16.—; Schweiz Fr. 20.—; Spanien Pes. 24.—; U.S.A. \$ 4.—.

Ausgegeben am 15. Februar 1923.

Inhalt.

	Seite
1. Ferdinand Schmidt. Über das Leuchten der Phosphore in hohen elektrischen Feldern	161
2. G. du Prel. Über Verstärkung von photoelektrischen und Ionisationsströmen mittels der Elektronenröhre	199
3. W. Graffunder. Über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Benzol, Aceton und Glycerin von der Temperatur	225
4. G. Panconcelli-Calzia. Ein Verfahren, um graphisch gewonnene Schallaufnahmen auf dem üblichen glyphischen Wege (Sprechmaschine) wieder hörbar zu machen (Paka-Verfahren)	250
5. H. Baerwald. Zur Frage des Umladungsmechanismus im Kanalstrahl	255

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: **München, Leopoldstraße 91.**

Es wird gebeten, die Manuskripte **druckfertig** einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 **Sonderabdrücke** jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Anderweitiger **Abdruck** der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die **Zeichnungen** sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren fortan möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Zitate sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, der Band-, Seiten- und Jahreszahl aufzuführen.



hat
folg

tun

ato

den

Nac

mel

Au

tro

Ur

des

wir

den

las

sp

fol

At

At

At

At

de

au

ve

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

—

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 70.

1. *Über das Leuchten der Phosphore in hohen elektrischen Feldern; von Ferdinand Schmidt.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.)¹⁾

Einleitung.

Bei der Erregung und der Abklingung eines Phosphors hat man es nach der Anschauung des Hrn. Lenard²⁾ mit den folgenden Einzelvorgängen in den Phosphoreszenzzentren zu tun: Während der Erregung werden Elektronen aus den Metallatomen des Phosphors abgetrennt. Diese verlassen vollständig den Verband des Metallatoms und werden alsbald von gewissen Nachbaratomen im Zentrum aufgenommen, bei denen sie eine mehr oder minder lange Zeit verbleiben. Hierin besteht die Aufspeicherung der Erregung im Phosphor. Kehren die Elektronen von den aufspeichernden Stellen aus irgendwelchen Ursachen zum Metallatom zurück, so erfolgt das Leuchten des Metallatoms, der Phosphor klingt ab. Für gewöhnlich wird diese Rückkehr der aufgespeicherten Elektronen, wenn der Phosphor bei gleichbleibender Temperatur sich selbst überlassen wird, durch die Wärmebewegung veranlaßt. Dieenspaltung der Elektronen von den aufspeichernden Atomen erfolgt dabei durch Nähwirkung von seiten der benachbarten Atome, wenn infolge der Wärmebewegung im Phosphor die Atome sich dicht einander nähern.

Die Zahl der in der Zeiteinheit von den aufspeichernden Atomen abgetrennten und zu den Metallatomen zurückkehrenden Elektronen kann durch Erwärmen des Phosphors (Hitze-austreiben) und durch Bestrahlung mit Licht (Ausleuchtung) vergrößert werden. In beiden Fällen tritt ein kurzdauerndes

1) Heidelberger Habilitationsschrift.

2) P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. I. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Math.-Naturw. Kl. Abt. A. 1917. 5. Abb. Einleitung.

Aufleuchten des Phosphors ein. Die Wirkung der beiden Eingriffe beruht in einer Steigerung der Energie der Wärmebewegung im Phosphor und zwar im ersteren Falle sämtlicher Moleküle des Phosphors, im letzteren Falle der Atome innerhalb eines Zentrenmoleküls (molekular-lokale Temperaturerhöhung). Beide Vorgänge sind von Hrn. Lenard¹⁾ in weitgehendem Maße quantitativ untersucht worden, wobei sich ein verfeinertes Bild des Aufbaues der Phosphore und der Leuchtvorgänge in ihnen ergab.

Neuerdings haben die Herren Gudden und Pohl²⁾ an Zinksulfidphosphoren gezeigt, daß man die Rückkehr der aufgespeicherten Elektronen auch durch hohe elektrische Felder erzwingen kann. Sie fanden für eine Reihe dieser Phosphore eine aufblitzende Ausleuchtung beim Anlegen eines Feldes von etwa 3000 Volt/cm an die abklingenden Phosphore, während eine dauernde Ausleuchtung bei konstant wirkendem Feld erst bei etwa 15 000 Volt/cm eintrat. So bemerkenswert die Beobachtungen der genannten Herren auch sind, bieten sie doch für das Verständnis der Vorgänge in den Zentren eines Phosphors bei Einwirkung eines elektrischen Feldes noch zu wenig Material.

Die vorliegende Untersuchung sammelt daher im Anschluß an die Versuche der Herren Gudden und Pohl weitere Erfahrung über die Ausleuchtung der Phosphore durch elektrische Felder. Sie erreicht dies einerseits dadurch, daß die Versuche auf eine größere Zahl der verschiedenartigsten Phosphore gut bekannter Zusammensetzung ausgedehnt werden und andererseits dadurch, daß der Verlauf der Ausleuchtung unter möglichster Veränderung der Feldverhältnisse qualitativ und quantitativ gefaßt wird. Die dabei erhaltenen zahlreichen neuen Beobachtungsergebnisse werden zur Aufstellung eines Bildes über den Mechanismus der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld benutzt.

1) P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. I. bis IV. Sitzungsber. Heidelberger Ak. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1917. 5. u. 7. Abh.; 1918, 8. u. 11. Abh. In dieser Untersuchung ist auf alle frühere wichtige Kenntnis über die oben erwähnten Vorgänge hingewiesen, so daß sich weitere Literaturangaben hier erübrigen.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. f. Phys. 2. S. 192. 1920.

1. Tell. Allgemeine Beobachtungen.**Das Beobachtungsverfahren.**

Sollten die Untersuchungen über die Einwirkung eines elektrischen Feldes auf das Leuchten der Phosphore zu eindeutigen Schlüssen auf die Vorgänge in den Zentren verwertbar und frei von störenden Nebenwirkungen sein, so mußten bei ihnen vornehmlich die folgenden Bedingungen befolgt werden, deren Notwendigkeit aus allem bisher an den Phosphoren Bekannten gegeben war.

1. Die Phosphore mußten im elektrischen Felde möglichst gut isolieren.
2. Das zur Erregung der Phosphore benutzte Licht durfte nur die Wellenlängen ihrer Dauererregungsstellen enthalten. Alles für die Erregung unwirksame Licht war auszuschalten, da es nur ausleuchtend und tilgend auf die Phosphore wirkt.
3. Die Phosphore mußten sich bei Einwirkung des elektrischen Feldes in einem wohldefinierten Erregungszustande befinden, sie mußten daher entweder voll oder vom gänzlich entleuchteten Zustand aus erregt werden.
4. Die Ausleuchtungsvorgänge durften nur an einer Bande des Phosphors für sich allein beobachtet werden.

Mit Rücksicht auf diese Bedingungen wurde die Versuchsanordnung in der im folgenden beschriebenen Weise aufgebaut. Der zu untersuchende Phosphor befand sich pulverförmig zwischen zwei Messingkämmen¹⁾, deren Zinken 1 mm breit waren und so ineinander griffen, daß die Zinken des einen Kammes von denen des anderen 0,5 mm weit abstanden. Beide Kämmen waren isoliert voneinander auf eine starke Glimmerscheibe festgekittet. Nach dem Vorgange der Herren Gudden und Pohl sei diese Einrichtung eine „Zelle“ genannt. Vor dem Einfüllen in die Zelle wurden die Phosphore flächenhaft ausgebreitet einer tagelangen Trocknung in einem luftleer gemachten Trockentopf unterworfen. Dies erwies sich als unbedingt erforderlich, um eine gute Isolation der Phosphore bei Anlegung der hohen Felder zu gewährleisten. Auch während

1) Ähnlich den in der Arbeit der Herren Gudden und Pohl (Ztschr. f. Phys. 2. S. 183. 1920) verwendeten Zellen.

der Versuche lag die mit dem Phosphorpulver gefüllte Zelle in einem luftdicht verschlossenen Glasgefäß, in dem Schälchen mit P_2O_5 aufgestellt waren.

Als Lichtquelle für die Erregung der Phosphore diente eine Quarzquecksilberlampe mit vorgeschaltetem Blauglas und vorgeschalteter Kupferoxydammonlösung, um das für die Erregung unwirksame Gelb und Grün der Lampe fortzunehmen. Das Licht der Lampe wurde nach seinem Durchgange durch die Farbfilter mittels einer Linse gesammelt und durch einen um 45° geneigten Spiegel¹⁾ von oben auf die wagrecht liegende Zelle geworfen. Die erregenden Lichtstrahlen fielen daher nahezu senkrecht zu den Kraftlinien des elektrischen Feldes ein. Sie enthielten in der Hauptsache die Quecksilberlinien 435, 407, 404 und 365 $\mu\mu$, die alle untersuchten Phosphore, wie bei jedem derselben besonders festgestellt wurde, zu dauerndem Nachleuchten erregten. Die Phosphore wurden im allgemeinen vor einer jeden Beobachtung voll erregt.²⁾ Die für jeden einzelnen Phosphor dazu notwendige Erregungsdauer wurde durch Lichtsummenmessungen mit Hilfe einer lichtelektrischen Zelle für eine bestimmte Intensität des erregenden Lichtes festgestellt. Um letztere jederzeit wieder herstellen zu können, war in den Stromkreis der Quecksilberlampe ein verstellbarer Widerstand und ein Webermesser eingeschaltet; ein Voltmeter erlaubte, gleichzeitig die Klemmenspannung der Lampe abzulesen.

Die zur Herstellung der elektrischen Felder notwendigen Spannungen wurden einer Bornhäuserschen Hochspannungsbatterie entnommen. Ihre Einrichtung erlaubte, in Stufen von 2 Volt Spannungen von 2 bis 1200 Volt an die Zelle zu legen, so daß das höchsterreichbare Feld, in dem sich der zu untersuchende Phosphor befand, bei Berücksichtigung der Kammzwischenräume der Zelle 24 000 Volt/cm betrug. Zwischen Hochspannungsbatterie und Zelle war eine Wippe eingeschaltet, mit der nach Belieben die Feldrichtung an der Zelle gewechselt werden konnte. Die Hochspannungsbatterie war durch zwei Widerstände von je 12 000 Ohm gesichert. Bei dieser Batterie war stets ein Voltmeter in Verwendung, an

1) Der Spiegel konnte nach der Erregung zur Seite geschoben werden.

2) Über den Begriff der vollen Erregung eines Phosphors vergleiche P. Lenard, Über Lichtsummen bei Phosphoren. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Math.-Naturw. Klasse. Abt. A. 1912. 5. Abh. S. 15.

dem vor jeder Benutzung durch kurzes Einschalten geprüft wurde, ob die beabsichtigte Spannung auch vorhanden war.

Die Untersuchungen, die mit der soeben beschriebenen Anordnung ausgeführt wurden, ließen sich mit Rücksicht auf den Zustand, in dem sich die Phosphore befanden, wenn die Einwirkung des elektrischen Feldes vorgenommen wurde, in zwei Beobachtungsabschnitte zerlegen. Im ersten Beobachtungsabschnitt wurden die Leuchterscheinungen beobachtet, welche die Einwirkung eines elektrischen Feldes während der Abklingung der Phosphore nach ihrer vollen Erregung hervorrief. Im zweiten Beobachtungsabschnitt wurden die Phosphore schon unter der Wirkung eines elektrischen Feldes erregt und dann zu einer gewissen Zeit nach Schluß der Erregung der Feldwirkung entzogen.

Die Beobachtungsergebnisse.

A. Über die Wirkung elektrischer Felder auf das Abklingen der Phosphore.

Die Herren Gudden und Pohl hatten die Einwirkung hoher elektrischer Felder auf das Abklingen der Phosphore im besonderen an den Zinksulfidphosphoren gefunden. Da diese sich im großen und ganzen in ihren Eigenschaften entsprechend den bekannten Erdalkaliphosphoren verhalten, lag die Möglichkeit vor, daß auch die Erdalkaliphosphore sich in bezug auf die Einwirkung der elektrischen Felder ähnlich wie die Zinksulfidphosphore benehmen würden. So wurden denn außer einer großen Reihe von Zinksulfidphosphoren wohlbekannter Zusammensetzung, wie sie durch die jüngst veröffentlichte Untersuchung des Hrn. Tomaschek¹⁾ gegeben waren, auch die Erdalkalischwefel- und die Erdalkaliselenphosphore auf ihr Verhalten im elektrischen Felde geprüft. Hierbei zeigte sich nun, daß alle untersuchten Zinksulfidphosphore die Wirkung des elektrischen Feldes aufwiesen, während bei den Erdalkalischwefelphosphoren, von denen hauptsächlich die α -Banden des Wismuts und des Kupfers in den Sulfiden des Calciums und des Strontiums zur Untersuchung kamen, unter Anwendung von Feldstärken bis zu 24 000 Volt/cm keinerlei Wirkung

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 65. S. 189. 1921.

beobachtet werden konnte.¹⁾ Von den Erdalkaliselenphosphoren zeigten den Effekt ein $\text{CaSeZn}\alpha$ und ein $\text{SrSeCu}\beta$ Phosphor.²⁾ Die untersuchten Zinksulfidphosphore waren Zinkkupfer- und Zinkmanganphosphore verschiedener Zusammensetzung und unter verschiedenen Glühverhältnissen hergestellt, die alle die α -Bande des Kupfers oder des Mangans bei Zimmertemperatur aussandten. Käufliches phosphoreszierendes Zinksulfid, das in seinem Leuchten die α -Bande des Kupfers aufwies, verhielt sich im elektrischen Felde genau wie die anderen Zinkkupferphosphore.

Die Tabelle 1 gibt eine zusammenfassende Übersicht darüber, bei welchen Phosphoren die Wirkung der elektrischen Felder in gut beobachtbarer Weise gefunden wurde. In der ersten senkrechten Reihe dieser Tabelle findet man die Nummer des untersuchten Phosphors; sie wird im folgenden unter Bezugnahme auf diese Tabelle jeweils zur Bezeichnung des Phosphors genannt werden. In der zweiten Reihe ist die nach dem Vorgange Hrn. Lenards allgemein übliche Bezeichnung des Phosphors angegeben. Die dritte senkrechte Reihe enthält die quantitative Zusammensetzung eines jeden Phosphors. Ist diese schon veröffentlicht, so ist kurz auf die in Frage kommende Arbeit hingewiesen. In der vierten Reihe ist für jeden Phosphor die bei Zimmertemperatur sichtbare Bande aufgeführt und endlich in der fünften Reihe ist der Feldstärkebereich angegeben, in dem ein Aufleuchten des Phosphors beim Anlegen des Feldes während der Abklingung beobachtet wurde. Auf die Bedeutung der in dieser Reihe enthaltenen Zahlen soll an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden, sie wird später im Zusammenhang mit anderen Versuchen öfters besprochen werden.

Die Beobachtungsergebnisse, die mit den in der Tabelle 1 genannten Phosphoren erhalten wurden, werden im folgenden in mehreren Abschnitten beschrieben werden.

1) Vielleicht tritt bei diesen Phosphoren die Wirkung erst bei höheren Feldstärken ein.

2) Es standen für die Untersuchung vier Erdalkaliselenphosphore zur Verfügung, die das radiologische Institut ihrem ersten Hersteller, Hrn. Prof. Dr. W. E. Pauli verdankt. Von diesen zeigten die beiden oben erwähnten Phosphore die Wirkung gut, während die anderen zu schwach bei Zimmertemperatur leuchteten, um mit Sicherheit die Wirkung der elektrischen Felder feststellen zu können.

Tabelle 1.

Nr.	Bezeichnung des Phosphors	Zusammensetzung des Phosphors	Emissionsbande	Feldstärken, b. den. d. Ausleuchtung beobachtet wurde Volt/cm
1.	ZnSMnNa	siehe bei: R. Tomaschek, a. a. O., S. 208. Tab. III. Nr. 3	α	2800—22 000
2.	ZnSMnLiMg	siehe bei: R. Tomaschek, a. a. O., S. 208. Tab. III. Nr. 19	α	2000—24 000
3.	ZnSMnCaK	siehe bei: R. Tomaschek, a. a. O., S. 205. Tab. II. Nr. 20	α	3400—22 000
4.	ZnSMnCaK	siehe bei: R. Tomaschek, a. a. O., S. 205. Tab. II. Nr. 21	α	3000—20 000
5.	ZnSMnCaK	siehe bei: R. Tomaschek, a. a. O., S. 205. Tab. II. Nr. 25	α	2000—20 000
6.	ZnSCuNaMg	2 g ZnS, 0,02 g NaCl, 0,02 g MgF ₂ , 0,000055 g Cu (Tomaschek) . .	α	2400—20 000
7.	ZnSCuNaMg	2 g ZnS, 0,01 g NaCl, 0,01 g MgF ₂ , 0,000078 g Cu, 1040°, 80 min. (Tomaschek)	α	2000—20 000
8.	ZnSCuNa-MgCa	2 g ZnS, 0,05 g MgF ₂ , 0,02 g NaCl, 0,05 g CaF ₂ , 0,000026 g Cu, 1200° 30 min. (Tomaschek)	α	22 000
9.	CaSeZnCa-KNa	siehe bei: F. Kittelmann, Ann. d. Phys. 46. S. 192. 1915. Nr. 4 . .	α	4000—20 000
10.	SrSeCuCa-KLi	2 g SrSe, 0,1 g CaF ₂ , 0,07 g K ₄ B ₃ O ₁₀ , 0,08 g Li ₃ PO ₄ , 0,001 g Cu (W. E. Pauli)	β	10 000

1. Beim Anlegen eines elektrischen Feldes während der Abklingung eines Phosphors tritt eine kurzdauernde Ausleuchtung ein.

Die Beobachtung der Ausleuchtung eines Phosphors durch ein elektrisches Feld geschah einfach in der folgenden Weise: Der zu untersuchende Phosphor befand sich in der Zelle im Beobachtungsgefäß. Unmittelbar neben die Zelle wurde ein schmales Schälchen mit demselben Phosphor angefüllt gestellt. Beide Phosphorproben wurden sodann gleichzeitig voll erregt und nach der Erregung eine gewisse Zeitlang abklingen lassen. Wurde darauf an die Zelle ein Feld angelegt, so leuchtete der in ihr befindliche Phosphor gegenüber dem Phosphor in dem Schälchen hell auf. Der Vergleichsphosphor wurde überall da

angewandt, wo es sich darum handelte, die Lichtstärke der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld gegenüber der Helligkeit des abklingenden Phosphors abzuschätzen.

Die Ausleuchtung tritt nur bei einem erregten Phosphor auf, bei einem unerregten Phosphor zeigt sich nichts.

Die Intensität der Ausleuchtung ist im allgemeinen während des Anschaltens der Spannung groß, fällt aber dann äußerst schnell auf die Helligkeit des abklingenden Phosphors herab. Schaltet man, wenn letzteres eingetreten, das Feld ab, wartet einige Sekunden und legt dann wieder dieselbe Spannung an, so erhält man eine Wiederholung der Ausleuchtung in geringerer Lichtstärke als vorher. Läßt man das Feld jedesmal nur für Bruchteile von Sekunden angeschaltet, so kann man die Ausleuchtung ohne erneute Erregung mehrfach nacheinander in immer geringer werdender Lichtstärke beobachten, bis sie vollkommen durch die Feldwirkung verschwunden ist. In dieser Weise haben die Herren Gudden und Pohl die Ausleuchtung der Phosphoreszenz durch elektrische Felder zum erstenmal beobachtet. Ich verweise, da ich aus meinen Versuchen nichts wesentlich Neues über den Verlauf dieser Erscheinung hinzufügen kann, auf die Tabellen und die Figur in der Untersuchung der genannten Herren.¹⁾

Die Ausleuchtung läßt sich außer durch mehrmaliges An- und Abschalten der Spannung auch durch ein längere Zeit konstant wirkendes Feld vollständig zum Verschwinden bringen. Man bemerkt dann kein Aufleuchten mehr, wenn der Phosphor nach dem Abschalten der Spannung im Dunkeln sich selbst überlassen bleibt und nach einer gewissen Zeit wieder dasselbe Feld angelegt wird. Die Ausleuchtung tritt aber sofort wieder auf, wenn ein höheres Feld angeschaltet wird.²⁾ Im Gegensatz hierzu haben die Herren Gudden und Pohl bei einem Phosphor unbekannter Zusammensetzung die Ausleuchtung, wenn sie einmal durch die Wirkung eines Feldes verschwunden war, beim gleichen Feld durch Dunkelpausen wiedererhalten können.³⁾ Leider gelang es mir an den in der Tabelle 1 genannten Phosphoren nicht, diese Erscheinung zu beobachten, obwohl ich unter möglichster Veränderung der Feldstärken

1) B. Gudden und R. Pohl, a. a. O. S. 193—195.

2) Siehe hierzu auch B. Gudden und R. Pohl, a. a. O. Tab. 1 und 2.

3) B. Gudden und R. Pohl, a. a. O. Tab. 3.

und der Dauer der Dunkelpausen bei jedem einzelnen Phosphor danach gesucht habe.

2. Läßt man einen Phosphor unter der Wirkung eines elektrischen Feldes längere Zeit abklingen und nimmt dann das Feld weg, so tritt eine dauernde Ausleuchtung des Phosphors ein.

Man kann diese Ausleuchtung deutlich beobachten, wenn man den Phosphor unter der Wirkung eines elektrischen Feldes so lange abklingen läßt, bis keine Spur eines Leuchtens mehr sichtbar ist, und dann das Feld abschaltet. Die Helligkeit der dabei auftretenden Ausleuchtung ist sehr schwach, die Ausleuchtung an sich aber von langer Dauer. Diese Ausleuchtung zeigten mehr oder minder gut alle untersuchten Phosphore. Bei dem Phosphor Nr. 2 der Tabelle 1 war die Ausleuchtung, nachdem der Phosphor nach voller Erregung 24 Stunden lang unter der Wirkung eines Feldes von 20 000 Volt/cm im Dunkeln sich selbst überlassen war, beim Abschalten des Feldes noch gut sichtbar.

3. Hat man die Ausleuchtung eines Phosphors durch die Feldwirkung einmal zum Verschwinden gebracht, so kann man sie durch Umkehr der Feldrichtung sofort wiedererhalten.

Tabelle 2.

Bezeichnung des Phosphors	Feldstärke Volt/cm	Zeit d. Beginn. der Beobacht. nach Schluß voller Erreg. Sek.	Beobachtung, beim Anlegen des Feldes jeweils für den Bruchteil einer Sek. Zeit zwischen den Einzelbeobachtungen etwa 10 Sek.	Feldrichtung
Nr. 2. ZnSMnLiMg	20 000	60	h m m s s 0 m m s s 0 m s 0 s 0	+ — + —
Nr. 4. ZnSMnCaK	14 000	85	h m m s 0 m m s 0 m s 0 s 0	+ — + —

Es bedeuten h = helles, m = mäßiges, s = schwaches und 0 = kein Aufleuchten des Phosphors.

Die Tabelle 2 zeigt die Ausführung einiger Versuche zur Feststellung dieser Erscheinung, die sich bei allen Phosphoren der Tabelle 1 gezeigt hatte. Der Gang eines solchen Versuches

ist der folgende: Der Phosphor wird voll erregt und einige Zeit im Dunkeln abklingen lassen. Sodann wird für den Bruchteil einer Sekunde ein Feld angelegt. Man beobachtet dabei ein Aufleuchten des Phosphors. Das kurzdauernde Anlegen der gleichen Spannung wird von zehn zu zehn Sekunden fortgesetzt, bis kein Aufleuchten des Phosphors mehr sichtbar ist.¹⁾ Wird aber jetzt die Richtung des Feldes umgekehrt, was in der Tabelle 2 durch ein + oder --Zeichen angedeutet ist, so wird sofort ein neues kräftiges Aufleuchten des Phosphors eintreten. Der ganze Versuch läßt sich mehrmals ohne neue Erregung des Phosphors wiederholen (vgl. Tabelle 2). Die Lichtstärke der Ausleuchtung nimmt dabei von einer Beobachtungsreihe zur anderen ab, wie es in der Tabelle 2 schön zu sehen ist, bis schließlich die Ausleuchtung vollständig verschwunden ist. Daß man die Phosphore durch fortgesetztes Wechseln der Feldrichtung unter Anwendung von höheren Feldern, als in dieser Untersuchung geschehen, vollkommen wie durch Erwärmen oder durch Licht ausleuchten kann, halte ich für wahrscheinlich.

4. Die Helligkeit der Ausleuchtung eines Phosphors durch ein elektrisches Feld zu einer bestimmten Zeit nach der Erregung wächst mit steigender Feldstärke.

Tabelle 3.

Phosphor	Feldstärke Volt/cm	Zeit d. Beobachtung nach Schluß voller Erregung	Art der Ausleuchtung	Intensität des Aufleuchtens beim Anlegen der Spannung geschätzt
ZnSMnLiMg Nr. 2	20 000	15 Minuten	Dauernd. Ausl.	sehr hell
	16 000	"	"	hell
	10 000	"	"	mäßig
	6 000	"	"	schwach
	4 000	"	"	sehr schwach
	2 000	"	"	eben noch sichtbar

Läßt man einen Phosphor nach voller Erregung eine bestimmte Zeitlang abklingen und legt dann ein Feld von geringer Stärke an, so sieht man den Phosphor schwach aufleuchten.

1) Man kann auch den Phosphor durch ein konstant wirkendes Feld ausleuchten und dann die Feldrichtung umkehren.

Schaltet man darauf nach erneuter voller Erregung des Phosphors zu derselben Abklingungszeit eine wesentlich höhere Spannung an, so beobachtet man auch ein lichtstärkeres Aufleuchten des Phosphors. Die Tabelle 3 zeigt dieses Ergebnis für den Phosphor Nr. 2 der Tabelle 1. Bei dieser Versuchsreihe ist erst 15 Minuten nach Schluß voller Erregung beobachtet worden, um auch bei den kleinen Feldstärken die geringen Intensitäten der Ausleuchtung ohne Störung durch die Helligkeit des abklingenden Phosphors einwandfrei feststellen zu können. Wichtig ist in der Beobachtungsreihe der Tabelle 3 auch das Ergebnis, daß die Ausleuchtung überall bis zu den kleinsten Feldstärken herab eine dauernde ist.¹⁾

Durch die Tatsache, daß die Helligkeit der Ausleuchtung mit der Feldstärke wächst, läßt sich auch die Erscheinung erklären, daß kurze Zeit nach der Erregung bei kleinen Feldstärken (z. B. 4000 Volt/cm) die Ausleuchtung nicht sichtbar ist, während sie bei höheren Feldstärken (z. B. 20 000 Volt/cm) deutlich auftritt. Man muß dabei berücksichtigen, daß die Ausleuchtung stets als eine Zunahme der Helligkeit des abklingenden Phosphors beobachtet wird. Fällt nun erstere unter die Unterschiedsschwelle der gerade herrschenden Phosphoreszenzhelligkeit, was kurze Zeit nach der Erregung bei kleinen Feldstärken der Fall ist, so ist sie nicht sichtbar. Bei höheren Feldern aber wird durch das Anwachsen der Helligkeit der Ausleuchtung die Unterschiedsschwelle überschritten und die Ausleuchtung wird wahrnehmbar. Auf diese Weise kann für jede Feldstärke eine gewisse Abklingungsdauer des Phosphors angegeben werden, nach deren Ablauf die Ausleuchtung beim Anschalten der Spannung eben sichtbar ist.

¹⁾ Die Herren Gudden und Pohl beobachteten in ihrer Untersuchung (Ztschr. f. Phys. 2, S. 195. 1920) bei einem Zinkmanganphosphor eine aufblitzende Ausleuchtung in einem gewissen Bereiche kleiner Feldstärken, während eine dauernde Ausleuchtung erst bei höheren Feldstärken (z. B. 16 000 Volt/cm) auftrat. Dem kann vollkommen zugestimmt werden, wenn man kurze Zeit nach Schluß der Erregung beobachtet, wie es die Herren Gudden und Pohl getan haben, denn dann sinkt die Helligkeit der Ausleuchtung bei kleinen Feldstärken unmeßbar schnell auf die vergleichsweise große Lichtstärke des abklingenden Phosphors herab. Läßt man aber den Phosphor vor der Beobachtung längere Zeit abklingen, so kann man auch bei kleinen Feldstärken eine zeitlich andauernde Ausleuchtung wahrnehmen.

Tabelle 4.

Phosphor	Feldstärke Volt/cm	Zeit nach Schluß voller Erregung, bei der die Ausleuchtung eben bemerkt wurde
ZnSMnNa Nr. 1	8 000	sofort
	6 000	etwa 15 Sek.
	4 000	„ 60 Sek.
	3 000	„ 30 Min. 20 Sek.
	2 800	„ 6 Min. 20 Sek.
ZnSCuNaMg Nr. 7	20 000	sofort
	15 000	etwa 10 Sek.
	6 000	„ 52 Sek.
	2 400	„ 1 Min. 45 Sek.

In der Tabelle 4 ist dies beispielsweise an zwei Phosphoren ausgeführt worden. Man sieht, daß bei hohen Feldstärken die Ausleuchtung schon sofort nach der Erregung beobachtet werden konnte, während sie bei kleinen Feldstärken erst nach längerem Abklingen des Phosphors wahrnehmbar war. Man könnte geneigt sein, aus den verschiedenen Abklingungszeiten und den dazu gehörigen Feldern sich ein Urteil über den Verlauf der Abhängigkeit der Ausleuchtungsintensität von der Feldstärke zu bilden. Jedoch ist dies schwierig, da man auch eine mögliche Abhängigkeit der Lichtstärke der Ausleuchtung von der Abklingungsdauer hierbei in Rücksicht ziehen muß. Wir werden später durch unmittelbare Messung der Ausleuchtungsintensität bei verschiedenen Feldstärken auf einfachere Weise zum Ziele kommen.

Wie aus der Tabelle 1 zu ersehen ist, scheint die Ausleuchtung erst bei einer gewissen und für jeden einzelnen Phosphor eigentümlichen Feldstärke (Schwellenwert) einzusetzen.¹⁾ Ihre Ermittlung ist natürlich bei subjektiver Beobachtung wegen des Herabsinkens der Ausleuchtungsintensität unter die Reizschwelle des Auges recht unsicher. Aus diesem Grunde ist

1) In der Tabelle 1 ist bei den Phosphoren Nr. 8 und Nr. 10 nur ein Feldstärkenwert eingetragen. Dies soll nun nicht etwa heißen, daß die Ausleuchtung einzig und allein bei diesem Felde auftritt, sondern bedeutet, daß zwecks Beobachtung der Ausleuchtung nur diese eine Feldstärke und keine andere benutzt wurde, da es lediglich darauf ankam, das Vorhandensein einer Ausleuchtung bei diesen Phosphoren festzustellen.

hier auch davon abgesehen worden, die verschiedene Größe des Schwellenwertes bei den einzelnen Phosphoren (vgl. die Tabelle 1) mit ihren Eigenschaften in Zusammenhang zu bringen.

B. Über die Einwirkung elektrischer Felder auf die Erregung der Phosphore.

1. Wird ein Phosphor in einem elektrischen Felde erregt und nach Beendigung der Erregung während der Abklingung das Feld aufgehoben, so tritt ein kurzdauerndes Aufleuchten ein.

Die Tabelle 5 gibt die erste Auffindung dieser Erscheinung an drei Phosphoren wieder. Die Phosphore wurden unter

Tabelle 5.

Phosphor	Feld während der Erregung Volt/cm	Dauer der Abklingung unter Feld bis zum Abschalten der Spannung	Helligkeit und Dauer des Aufleuchtens
ZnSMnNa Nr. 1	22 000	18 Sek.	sehr hell, kurze Dauer
ZnSMnLiMg Nr. 2	20 000	180 „	hell, kurze Dauer
ZnSCuNaMgCa Nr. 8	22 000	500 „	hell, kurze Dauer

einem gewissen hohen Felde (zweite senkrechte Reihe der Tabelle 5) dieselbe Zeit lang erregt, die sie bei den früheren Versuchen zu ihrer vollen Erregung nötig hatten. Nach Beendigung der Erregung klangen die Phosphore unter der Feldwirkung noch eine bestimmte Zeit lang (dritte senkrechte Reihe der Tabelle 5) ab. Alsdann wurde das Feld abgeschaltet und das dabei eintretende Aufleuchten beobachtet.

Wird bei derartigen Versuchen das gleiche Feld sofort wieder angeschaltet, so tritt beim Anlegen der Spannung kein erneutes Aufleuchten des Phosphors ein, wird aber das Feld um 180° gedreht, so erfolgt ein neues kräftiges Aufblitzen des Phosphors.

Statt die Kämmе der Zelle nach Fortnahme der Spannung zu isolieren, kann man sie auch erden. Im ersteren Falle ist die Helligkeit des ersten Aufblitzens geringer und die Dauer der Ausleuchtung größer, als im zweiten Falle.

Vergleicht man das Aufleuchten nach einer Erregung im elektrischen Felde mit der bis jetzt ausführlich beschriebenen

Ausleuchtung beim Anlegen eines Feldes während der Abklingung unter den gleichen Versuchsbedingungen, so kann man die folgenden bemerkenswerten Unterschiede zwischen beiden feststellen.

- a) Die Dauer des Aufleuchtens bei Wegnahme der Spannung nach einer Erregung im elektrischen Felde ist in der Regel größer, als die Dauer der Ausleuchtung beim Anlegen desselben Feldes während der Abklingung des Phosphors.
- b) Das Aufleuchten nach einer Felderregung nimmt mit wachsender Dauer der Abklingung an Helligkeit viel langsamer ab, als die Ausleuchtung, die beim Anschalten eines Feldes während der Abklingung auftritt.

Besonders die letztere Erscheinung ist sehr auffallend. Man kann die Phosphore tagelang nach einer Erregung im elektrischen Felde unter dauernder Wirkung des Feldes stehen lassen und erhält dann bei Wegnahme der Spannung ein kräftiges Aufleuchten des Phosphors.

Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß die Phosphore während einer Erregung in einem elektrischen Felde zuweilen merklich heller leuchten, als während einer gewöhnlichen Erregung. Man kann sich davon leicht in der Weise überzeugen, daß man zwei Zellen mit demselben Phosphor angefüllt, von denen eine unter hoher Spannung liegt, gleichzeitig mit der ultravioletten Hg-Linie $365\text{ }\mu$ bestrahlt und das Leuchten der Phosphore beobachtet.

2. *Die Helligkeit des Aufleuchtens beim Abschalten eines Feldes, das während der Erregung auf den Phosphor wirkte, wächst mit steigender Feldstärke.*

Diese Erscheinung ist leicht zu beobachten, wenn man zwei mit dem gleichen Phosphor gefüllte Zellen nebeneinander unter möglichst verschiedenen Feldern auf gleiche Weise erregt und beliebige Zeit nach Schluß der Erregung gleichzeitig die Felder abschaltet. Man sieht dann den Phosphor, der sich während der Erregung in dem höheren Felde befand, heller aufleuchten, als den anderen.

Ebenso wie bei Untersuchung der Ausleuchtung eines Phosphors, die beim Anschalten eines Feldes während seiner Abklingung auftritt, findet man auch hier eine untere Grenze

der Wirksamkeit der Felder, nur liegt diese für dieselben Phosphore bei kleineren Feldstärken, als der früher behandelte Schwellenwert der Ausleuchtung. Die Tabelle 6 soll dieses Ergebnis an zwei Beispielen erläutern.

Tabelle 6.

Phosphor	Dauer der Abklingung bis zum An- oder Abschalten der Spannung		Schwellenwert d. Ausleuchtung beim Anschalten des Feldes während der Abklingung	Schwellenwert d. Ausleuchtung beim Abschalten des Feldes nach einer Erregung im Feld
	Min.	Sek.	Volt/cm	Volt/cm
ZnSMnNa Nr. 1	4'	30''	2800	1400
ZnSMnCaK Nr. 3	5'	0''	3400	2000

2. Teil. Quantitative Beobachtung der Ausleuchtung von Phosphoren durch elektrische Felder.

Das Beobachtungsverfahren.

Die im ersten Teil dieser Untersuchung unternommenen Versuche hatten einen allgemeinen Überblick über die zahlreich auftretenden neuen Erscheinungen bei Einwirkung eines elektrischen Feldes auf Phosphore erbracht. In dem vorliegenden zweiten Teil soll der Verlauf dieser Erscheinungen auch zahlenmäßig mit Hilfe eines Photometers festgelegt werden. Die dazu verwandte Versuchsanordnung ist in der Fig. 1 gezeichnet. In der Mitte der Abbildung bemerkt man das schon im ersten Teil beschriebene Versuchsgefäß *G* mit der darinliegenden Zelle *Z*, darunter die Hochspannungsbatterie mit den Widerständen Ω_1 und Ω_2 , dem Voltmeter V_2 und der Wippe *Wi*. Links oben ist die Quecksilberlampe mit dem Widerstande Ω_4 , dem Webermesser W_4 und dem Voltmeter V_1 gezeichnet. Im Strahlengange der Hg-Lampe liegen die Farbfilter F_1 , die Linse L_4 und der Spiegel S_1 , der die Strahlen der Lampe auf die Zelle *Z* wirft.

Auf der rechten Seite der Fig. 1 ist bis zur Mitte reichend die Photometereinrichtung gezeichnet. Man bemerkt, daß das Photometer so gebaut war, daß es ohne Änderung der beschriebenen Anordnung zwischen dem Spiegel S_1 und dem Versuchsgefäß *G* eingefügt werden konnte. Wegen der geringen

Helligkeit der zu beobachtenden Leuchterscheinungen mußte der Lichtweg vom Phosphor zum Auge des Beobachters möglichst klein gehalten werden. Dies wurde dadurch erreicht, daß der Beobachter unmittelbar durch eine Lupe L_1 den Phosphor betrachtete, während gleichzeitig das Vergleichslicht

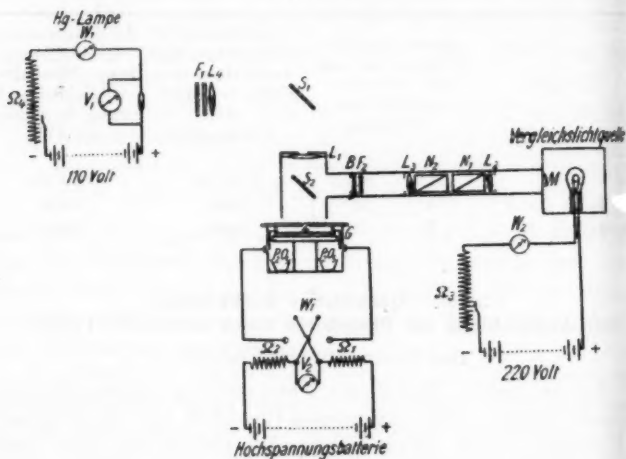


Fig. 1.

durch Spiegelung an einer sehr dünnen unter 45° geneigten ebenen Glasplatte S_2 aus einem seitlich angebrachten Arm des Photometers in sein Auge gelangte. Dieser Arm enthielt die gesamte, zur meßbaren Abschwächung des Vergleichslichts notwendige Einrichtung.

Als Vergleichslichtquelle diente eine 50kerzige Radiumglühlampe. Sie befand sich in einem lichtdicht verschlossenen Kasten und beleuchtete eine kleine kreisrunde und mit einer Mattscheibe verschlossene Öffnung M des Kastens. Die Strahlen, die von dieser Öffnung ausgingen, wurden durch die Linse L_2 parallel gemacht, durchsetzten zwei Nicolsche Prismen N_1 und N_2 und wurden durch eine Linse L_3 auf eine Mattscheibe B geworfen. Letztere war kreisförmig abgeblendet und mit einem schwarzen Papierstreifen von genau 0,5 mm Breite längs eines Durchmessers beklebt. Ihre, dem Beobachter zugewandte

beleuchtete Fläche hatte die in der Fig. 2 gezeichnete Gestalt. Diese Fläche fiel an der Glasplatte S_2 gespiegelt und durch die Lupe L_1 betrachtet, genau mit der durch die Lupe direkt beobachteten Phosphorfläche in der Zelle zusammen und zwar in der Weise, daß ein Zwischenraum der Zellenkämme — die übrigen waren bei diesen Versuchen abgeblendet — mit der Trennungsfläche der beiden Kreissegmente (Fig. 2) übereinstimmte, was sich durch Verschieben des Versuchsgefäßes G und der Mattscheibe B erreichen ließ. Dabei mußte mit peinlicher Sorgfalt darauf geachtet werden, daß die leuchtende Phosphorfläche und die Fläche des Vergleichslichtes mit scharfer Grenzlinie aneinander stießen, die durch nichts anderes als durch den Unterschied der Helligkeit bezeichnet sein durfte, denn nur so konnte beim Verschwinden der Grenzlinie mit Sicherheit auf Gleichheit der Helligkeit geschlossen werden.



Fig. 2.

Der gesamte Weg des Vergleichslichtes war nach außen vollkommen durch Messingröhren von 4 cm Durchmesser abgeschlossen, die innen matt geschwärzt und, wie in der Fig. 1 zu sehen, mit mehreren kreisförmigen Blenden zwecks Herabminderung der sphärischen Aberration der Linsen und zwecks Vermeidung von störenden Reflexionen an den Wänden versehen waren. Die Messingröhren waren zum Teil ineinander gesteckt und erlaubten so eine Verschiebung der Optik bei der Einstellung des Photometers. Die Blende zwischen dem Auge des Beobachters und der Lupe L_1 hatte zur Erreichung möglichst großer Lichtstärke einen Durchmesser von 6 mm. Hierbei war vorausgesetzt worden, daß der Pupillendurchmesser des Auges mindestens dem der Blende des Photometers gleicht, was aber bei den mit dem Photometer vorgenommenen Beobachtungen insofern zutraf, als die Untersuchungen im dunklen Zimmer vorgenommen wurden und die Pupille des Auges hierbei sehr wohl einen Durchmesser von 6 mm erreichen kann.

Die meßbare Veränderung des Vergleichslichtes wurde durch die beiden Nicolschen Prismen N_1 und N_2 , die um ihre Längsachse gegeneinander gedreht werden konnten, vorgenommen. Die Helligkeit der aus ihnen austretenden Lichtstrahlen ist bekanntlich dem Quadrat des Kosinus des Winkels, den die Schwingungsrichtungen des Lichtes in den beiden Polarisatoren miteinander bilden, proportional. Dieser Winkel konnte

an einer Gradeinteilung mit Noniusablesung ermittelt werden. Die höchsterreichbare Helligkeit des Vergleichslichtes war durch die Lichtstärke der Lampe bei paralleler Stellung der Nicols gegeben. Sie mußte größer oder mindestens gleich der größten Helligkeit der bei einem Phosphor auftretenden Leuchterscheinungen sein. Da von Phosphor zu Phosphor diese größte Helligkeit verschieden zu erwarten war, mußte die Lichtstärke der Vergleichslichtquelle selbst in stets genau wiederholbarer Weise verändert werden können. Dies wurde durch den veränderlichen Widerstand Ω_3 und den Webermesser W_2 im Stromkreis der Vergleichslichtquelle erreicht. Die Ausmessung der Helligkeit der Leuchterscheinungen eines Phosphors konnte nur dann sicher ausgeführt werden, wenn das Vergleichslicht von der gleichen Farbe wie das Licht der Bande des Phosphors war. Demgemäß wurden in den Strahlengang des Vergleichslichtes mehrere Farbfilter F_2 eingeschoben, die so gewählt wurden, daß sie in genügender Annäherung nur das Bandenlicht des Phosphors durchließen.

Eine Fehlerquelle bei den Messungen mit diesem Photometer konnte dadurch entstehen, daß das Vergleichslicht irgendwie durch Reflexion auf den zu untersuchenden Phosphor gelangt und hier erregend oder auslöschend wirkt. Beides wurde geprüft. Die unerregten Phosphore zeigten nach längerem Brennen der Vergleichslampe kein merkbares Leuchten; oder die Phosphore erregt zur Hälfte unter das Photometer geschoben, ergaben gleiches Leuchten zu jeder Zeit ihrer Abklingung, sowohl auf der unter dem Photometer wie auf der außerhalb des Photometers befindlichen Seite.

Es mag nicht überflüssig sein, zu bemerken, daß bei den Beobachtungen der zuweilen recht schwachen Leuchterscheinungen das Auge des Beobachters gut ausgeruht sein mußte, da bekanntlich die subjektive Stärke der Empfindung in hohem Maße von der Wirkung vorausgegangenen Lichtes abhängig ist. Es war daher ein längerer Aufenthalt des Beobachters im dunkeln Zimmer vor einer jeden Beobachtung unerlässlich. Bei manchen Messungen wurde die Vorsicht so weit getrieben, das Auge eine ganze bestimmte Zeitlang vor der Beobachtung geschlossen zu halten, um es bei Beginn der Beobachtung stets in dem gleichen Zustand für jeden Grad der Helligkeit zu haben.

Die Beobachtungsergebnisse.

A. Über die Wirkung elektrischer Felder auf das Abklingen der Phosphore.

1. Die Intensität und die Dauer der Ausleuchtung eines Phosphors durch ein elektrisches Feld.

Die mit der oben beschriebenen Anordnung ausgeführten Messungen sollten zuerst in einem Falle den zeitlichen Verlauf der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld zahlenmäßig zu fassen suchen. Benutzt wurde hierzu der Phosphor 2 der Tabelle 1. Um auch die Lichtstärke der Ausleuchtung mit der

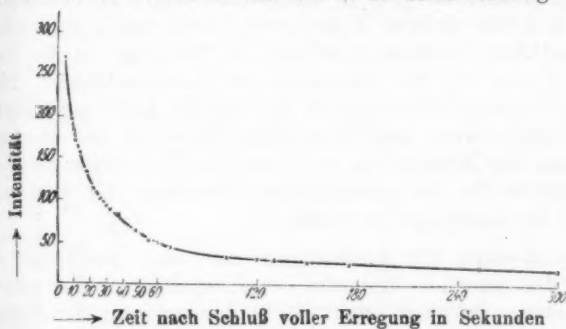


Fig. 3.

Helligkeit des Phosphors in demselben Zeitabschnitt der Abklingung vergleichen zu können, war es notwendig, die Abklingungskurve des Phosphors, d. h. die Intensität seines Leuchtens in Abhängigkeit von der Zeit nach der Erregung zu beobachten. Für jeden Punkt der Abklingungskurve wurde das Vergleichslicht des Photometers durch die beiden Nicols meßbar abgeschwächt, der Phosphor voll erregt und vermittelt einer Stoppuhr die Zeit gemessen, die nach der Erregung verfloß, bis die Helligkeit der Phosphorflächen diejenige des Vergleichslichtes erreicht hatte.¹⁾ Die graphische Darstellung dieser Beobachtungen gibt die Fig. 3. Die Abszissen sind die

1) Über die Ermittlung der Abklingungskurven von Phosphoren mit Hilfe von Photometern vergleiche W. Hausser, Dissertation Heidelberg, 25. Febr. 1913. Besser als die Photometer eignet sich die lichtelektrische Zelle zur Aufnahme der Abklingungskurven; vergl. P. Lenard und W. Hausser, Über das Abklingen der Phosphoreszenz. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Math.-Naturw. Kl. Abt. A. 1912. 2. Abh., doch war speziell für unseren Zweck das Photometer vorzuziehen.

Zeiten nach Schluß voller Erregung und die Ordinaten sind die Lichtstärken des Bandenlichtes in Relativzahlen, wie man sie durch das Quadrat des Kosinus des Winkels, den die Schwingungsrichtungen des Lichtes in den beiden Nicols miteinander bilden, erhält, wenn man die Helligkeit der Fläche des Vergleichslichts bei parallelen Nicols gleich 1000 Einheiten setzt. Um einen Überblick über die Genauigkeit der einzelnen Kurvenpunkte zu erhalten, wurde die Beobachtung jedes Punktes zehnmal wiederholt. Hierbei betrug der mittlere Fehler der einzelnen Beobachtung 3%. Da die Messungen an dem Phosphor 2 sich über mehrere Monate erstreckten, war es notwendig, die allmähliche Zersetzung, welche die Phosphore an der Luft stets erleiden, bei den Messungen zu berücksichtigen. Dies geschah dadurch, daß von Zeit zu Zeit die Abklingungskurve erneut aufgenommen und das mittlere Verhältnis der einzelnen Ordinaten der Kurven vor und nach der Verderbnis als Verderbnisfaktor bei den quantitativen Messungen der Ausleuchtung in Rechnung gesetzt wurde.

Die Messung der Ausleuchtung mit dem Photometer ist infolge des schnellen Verlaufes der Erscheinung außerordentlich schwer. Erfordert schon die Photometrierung der Helligkeit des Aufblitzens beim Anlegen der Spannung große Mühe und lange Übung, so ist die Erfassung der äußerst schnell sich verändernden Lichtstärke in dem weiteren Verlauf der Ausleuchtung noch schwieriger und nur durch sehr zahlreiche Beobachtungen zu erreichen. Wie der zeitliche Verlauf der Ausleuchtung aussieht, zeigt die Fig. 4. Der Abszissen- und der Ordinatenmaßstab dieser graphischen Darstellung sind die gleichen wie in der Fig. 3. Man erkennt die Abklingungskurve des Phosphors in den ersten Minuten nach Schluß voller Erregung. Nach drei Minuten Abklingung ist in dieser Beobachtungsreihe ein elektrisches Feld von 20 000 Volt/cm angelegt worden. Die Ausleuchtung beginnt, wie man in der Fig. 4 sieht, mit einem lichtstarken Aufblitzen und fällt schon innerhalb drei Sekunden auf die Helligkeit des abklingenden Phosphors zurück. In dem späteren Verlauf der Abklingung des Phosphors nach der Feldwirkung war keine meßbare Verringerung der Lichtstärke des Bandenlichtes erkennbar. (In der Fig. 4 bezeichnen die Kreuze die Abklingungskurve ohne Feldwirkung, die Kreise die Abklingungskurve nach der Feld-

wirkung.) Auch ein längeres Anschalten eines Feldes in den ersten Zeiten nach der Erregung war auf den späteren Verlauf der Abklingungskurve ohne erkennbaren Einfluß. Daraus ist zu schließen, daß insbesondere an dem hier untersuchten Phosphor nur ein geringer Bruchteil der aufgespeicherten Lichtenergie durch das elektrische Feld der gegebenen Stärke zur Ausleuchtung gelangt, der den Verlauf der Abklingung nach der Feldwirkung nicht merklich abändert. Seine zahlenmäßige Ermittlung könnte nur mit Hilfe empfindlicher Lichtsummenmessungen ausgeführt werden. Aus der Fig. 4 ersieht man

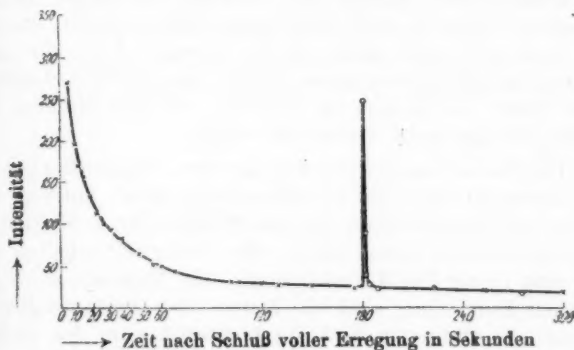


Fig. 4.

auch noch, daß das erste Aufblitzen des Phosphors beim Anlegen des Feldes in seiner Lichtstärke in hohem Maße die Helligkeit des Abklingungsleuchtens überragt; es ist etwa zehnmal so lichtstark, als letzteres.

2. Die Intensität der Ausleuchtung zu verschiedenen Zeiten der Abklingung.

In diesem Abschnitte werden die Beobachtungen besprochen werden, die die Helligkeit der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld zu verschiedenen Zeiten nach Schluß voller Erregung eines Phosphors feststellen sollten. Die Helligkeit der Ausleuchtung wird nach längerem Abklingen des Phosphors geringer sein, als kurze Zeit nach Schluß der Erregung, was sich leicht einsehen läßt, wenn man bedenkt, daß mit der Dauer der Abklingung die im Phosphor für den Eingriff des

elektrischen Feldes zur Verfügung stehende aufgespeicherte Lichtenergie kleiner wird. Wichtiger als dies ist jedoch die Frage, auf welche Weise sich die Intensität der Ausleuchtung mit der Abklingungszeit ändert, besonders in Beziehung zum zeitlichen Verlaufe der Helligkeit des Bandenlichtes. Die hierfür in Betracht kommenden Versuche konnten natürlich nur mit Hilfe des Photometers ausgeführt werden. Nur so viel ließ sich ohne ihn feststellen, daß die Intensität der Ausleuchtung zwar geringer wurde mit wachsender Zeit nach der Erregung, sich aber dabei nur äußerst langsam änderte. Selbst 30 Minuten nach Schluß der Erregung, zu welcher Zeit die Phosphore schon so stark abgeklungen waren, daß sie nur noch ein kaum sichtbares fahles Leuchten zeigten, war die Lichtstärke des Aufleuchtens beim Anlegen eines Feldes schätzungsweise nicht viel kleiner, als diejenige, die fünf Minuten nach Schluß der Erregung beobachtet wurde.

Die Beobachtungsergebnisse mit dem Photometer, die für die Intensität des ersten Aufleuchtens beim Anlegen eines Feldes von 20 000 Volt/cm für den Phosphor Nr. 2 der Tabelle I zu verschiedenen Zeiten nach voller Erregung erhalten wurden, sind in der Fig. 5 niedergelegt. Die Abszissen dieser graphischen Darstellung sind die Zeiten nach Schluß voller Erregung; die Ordinaten sind die Lichtstärken in den gleichen Einheiten wie in den Figg. 3 und 4. Bei der Ausrechnung der einzelnen Werte der Lichtstärke ist berücksichtigt worden, daß die Lichtstärke, die zu einem bestimmten Zeitpunkt nach der Erregung gemessen wurde, sich zusammensetzt aus der gerade herrschenden Intensität des Bandenlichts und der Lichtstärke des Aufleuchtens beim Anlegen des Feldes. Unter Zuhilfenahme der Abklingungskurve der Fig. 3 sind alle kurze Zeit nach der Erregung gemessenen Werte um den Betrag der Helligkeit des Bandenlichtes gekürzt worden; nach sehr langen Abklingungszeiten ist dieser Betrag, weil er äußerst klein war, vernachlässigt worden. Die Form der Kurve läßt erkennen, daß die Intensität der Ausleuchtung im großen und ganzen geradlinig mit der Zeit nach der Erregung abfällt.

Ein Vergleich des Verlaufes dieses Intensitätsabfalles mit der Abklingungskurve des Phosphors (Fig. 3) läßt einen lehrreichen Schluß über das Verhalten der Zentren verschiedener Dauer (Größe) unter der Wirkung eines elektrischen Feldes

zu. Die Form der Abklingungskurve gibt nach den Untersuchungen Hrn. Lenards¹⁾ über die Mengenverhältnisse der im Phosphor vorhandenen Zentren verschiedener Dauer Aufschluß. Hiernach ist die große Anfangsintensität und der schnelle erste Abfall des Nachleuchtens (siehe die Kurve der Fig. 3) den Zentren kurzer Dauer zuzuschreiben, im weiteren Verlauf der Kurve kommen dann die Zentren mittlerer und langer Dauer zur Abklingung. Würden durch die Wirkung des elektrischen Feldes alle Zentren verschiedener Dauer gleich intensiv ausgeleuchtet werden, so müßte die Kurve in der Fig. 5 der Abklingungskurve parallel verlaufen. In Wirklichkeit verlaufen aber die Kurven in ganz verschiedener Weise und zwar besonders auffällig in den ersten Zeiten nach der Erregung. Wir müssen daraus schließen, daß die Wirkung des

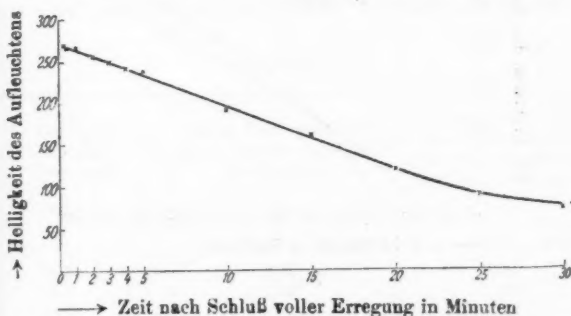


Fig. 5.

elektrischen Feldes wohl die Zentren kurzer Dauer angreift, aber sie kommen in geringerer Zahl zur Ausleuchtung, als die Zentren langer Dauer. Dieser Befund ist auch in guter Übereinstimmung mit der von den Herren Gudden und Pohl²⁾ gemachten Beobachtung, daß bei einem Zinkkupferphosphor die Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld nur bei einer Belichtung merklich ward, „die stets bis zur Erregung von Dauerzentren ausgedehnt werden mußte“.

1) P. Lenard und W. Hausser, Über das Abklingen der Phosphoreszenz, a. a. O., S. 31 u. ff.

2) B. Gudden u. R. Pohl, Ztschr. f. Phys. 2. S. 193. 1920.

3. Die Abhängigkeit der Intensität der Ausleuchtung von der Feldstärke.

Die Abhängigkeit der Intensität der Ausleuchtung von der Feldstärke wurde für zwei Phosphore messend verfolgt. Es waren dies der Zinkmanganphosphor Nr. 2 der Tabelle 1 und der Zinkkupferphosphor Nr. 7 der Tabelle 1. Die Fig. 6 zeigt die Beobachtungsergebnisse für den Zinkmanganphosphor, die Fig. 8 für den Zinkkupferphosphor. In beiden Figuren ist die Intensität des Aufleuchtens beim Anlegen der Spannung (Ordinate) in ihrer Abhängigkeit von der Feldstärke (Abszisse)



Fig. 6

in einer Minute nach Schluß voller Erregung des Phosphors aufgetragen. Aus dem Verlaufe der Kurven ersieht man, daß die Intensität des Aufleuchtens zuerst schnell und dann langsamer mit der Feldstärke wächst; bei hohen Feldstärken gehen die Kurven in gerade Linien über. Außerdem bemerkt man, daß die Ausleuchtung erst bei einer gewissen Feldstärke einsetzt, deren zahlenmäßige Bestimmung allerdings wegen des Herabsinkens der Ausleuchtungsintensität unter die Sichtbarkeitsgrenze nicht genau auszuführen war.

Für den Zinkmanganphosphor wurde noch eine Beobachtungsreihe fünf Minuten nach Schluß der Erregung ausgeführt. Sie ist in der Fig. 6 aufgezeichnet. Bemerkenswert ist nun der Befund, daß das erste Sichtbarwerden der Ausleuchtung bei der Beobachtungsreihe, die fünf Minuten nach

Schluß voller Erregung erfolgte, bei kleineren Feldstärken auftritt, als bei der Beobachtungsreihe, die eine Minute nach Schluß voller Erregung ausgeführt wurde.

B. Die Einwirkung elektrischer Felder auf die Erregung der Phosphore.

1. Das Aufleuchten eines Phosphors beim Abschalten eines während der Erregung angelegten Feldes.

Bevor zur Messung der Aufleuchtungsintensität geschritten wurde, sollte zuerst einmal ermittelt werden, auf welche Weise der Phosphor, nachdem er im elektrischen Felde erregt worden war, in eben diesem Felde abklingt, oder mit anderen Worten, ob sich Unterschiede zwischen der gewöhnlichen Abklingungskurve und derjenigen in einem elektrischen Felde nach einer Felderregung ergeben würden. Die Beobachtungen wurden

Tabelle 7.

Zeit der Beobachtung nach Schluß der Erregung	Ohne Feld während der Erregung und der Abklingung	Unter einem Feld von 20 000 Volt/cm während der Erregung und der Abklingung
Sek.	<i>J</i>	<i>J</i>
	in willkürl. Maße	in willkürl. Maße
10,0	183	185
14,0	156	150
18,0	132	132
26,0	100	100
50,0	60	63
68,0	44	42
175,0	24	24

an dem Phosphor Nr. 2 der Tabelle 1 ausgeführt; die Beobachtungsergebnisse zeigt die Tabelle 7. Aus ihr ist ersichtlich, daß die Abklingung des Phosphors im elektrischen Felde bei den in dieser Untersuchung zur Verfügung stehenden Feldstärken genau so verläuft, wie ohne die Wirkung eines Feldes während der Erregung und der Abklingung.

Einen Überblick über die Art und Weise, wie das Aufleuchten eines Phosphors beim Abschalten der Spannung während der Abklingung verläuft, gibt die graphische Darstellung der Fig. 7. Man erkennt zunächst, daß das Aufleuchten des

Phosphors im Augenblicke des Abschaltens der Spannung (60 Sekunden nach der Erregung) mit großer Intensität einsetzt und sodann sehr schnell (innerhalb 6 Sekunden) auf die Helligkeit des abklingenden Phosphors abfällt. Außerdem bemerkt man, daß der Phosphor darauf in der gleichen Weise weiter abklingt, wie ohne jede Feldwirkung während der Erregung und der Abklingung.

Die Erscheinung, daß das Aufleuchten des Phosphors bei Erdung der Zelle intensiver ist, als beim bloßen Abschalten der Spannung, wie es im ersten Teile dieser Untersuchung beschrieben wurde, tritt bei den Messungen mit dem Photometer besonders deutlich hervor. Ein Beispiel soll dies zahlenmäßig

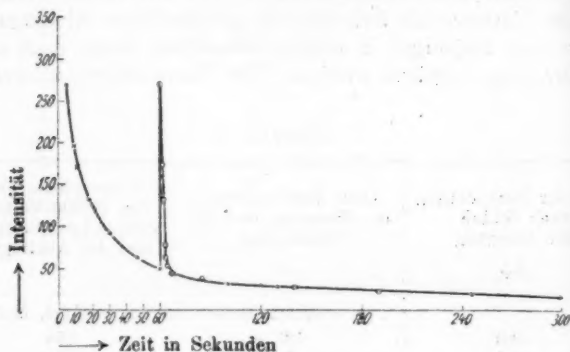


Fig. 7.

erläutern. Der Phosphor Nr. 2 der Tabelle 1 wurde in einem Felde von 20 000 Volt/cm erregt und eine Minute in diesem Feld abklingen gelassen. Sodann wurden einmal nach Fortnahme der Spannung die Zellenkämme isoliert, ein anderes Mal geerdet und in beiden Fällen die Helligkeit des Aufleuchtens mit dem Photometer gemessen. Es ergaben sich bei Erdung der Zelle 377 Einheiten und beim bloßen Abschalten des Feldes 220 Einheiten. Da auch die Dauer des Aufleuchtens bei Erdung der Zelle kürzer ist, als bei der Isolation der Zellenkämme, so ist jedenfalls die ganze Erscheinung darauf zurückzuführen, daß bei der Isolation der Zellenkämme infolge der nie vollständig zu vermeidenden Isolationsfehler das Feld langsam vom Phosphor verschwindet. Klare Verhältnisse schafft nur

das Erden der Zellenkämme, das auch stets in dieser Untersuchung nach der Fortnahme der Spannung ausgeführt wurde.

Die Helligkeit des Aufleuchtens eines Phosphors bei Erdung der Zelle nach einer Erregung und Abklingung im elektrischen Felde nimmt mit wachsender Abklingungsdauer ab, aber ungleich viel langsamer wie die Helligkeit der Ausleuchtung beim Anlegen eines Feldes während der Abklingung,

Tabelle 8.

Feldstärke Volt/cm	Zeit der Beobachtung nach Schluß d. Erregung	Intensität der Ausleucht. beim Anschalten des Feldes während der Abklingung	Intensität d. Aufleucht. bei Erdung der Zelle nach einer Erregung u. Abklingung im Feld
	Minuten	in willkürl. Maße	in willkürl. Maße
20 000	1	266	377
	10	192	330
	20	120	316
	120	0	190

wie auf S. 181 beschrieben wurde. Einen zahlenmäßigen Überblick über diese Verhältnisse gewährt die Tab. 8. Die in ihr enthaltenen Beobachtungen sind an dem Phosphor 2 der Tab. 1 ausgeführt worden; die übrigen Phosphore der Tab. 1 verhielten sich ähnlich. Während die Helligkeit der Ausleuchtung beim Anlegen eines Feldes während der Abklingung mit wachsender Abklingungsdauer verhältnismäßig schnell zur Unmerklichkeit herabsinkt, bleibt das Aufleuchten bei Erdung der Zelle noch lange bestehen. Seine Intensität ist beispielsweise bei dem Phosphor der Tab. 8 nach zwei Stunden Abklingungsdauer erst auf ungefähr die Hälfte ihres eine Minute nach Schluß der Erregung beobachteten Wertes gefallen.

Ein weiterer Unterschied zwischen den beiden Ausleuchtungsarten läßt sich in bezug auf die Intensität des Aufleuchtens feststellen. Sie ist bei Erdung der Zelle und auch beim Abschalten der Spannung nach einer Erregung und Abklingung im elektrischen Felde für jede beliebige Feldstärke stets größer, als die Helligkeit des Aufleuchtens beim Anlegen des Feldes während der Abklingung des Phosphors. Ein Beispiel dafür liefert die Fig. 8, in der für den Phosphor Nr. 7 der Tab. 1 die Intensität des Aufleuchtens bei Erdung der Zelle

nach einer Felderregung und beim Anlegen der Spannung während der Abklingung für verschiedene Feldstärken eingetragen ist.

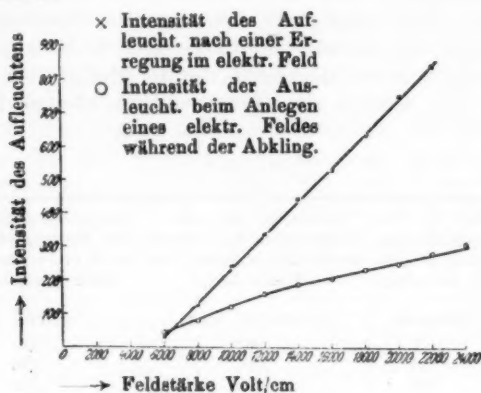


Fig. 8.

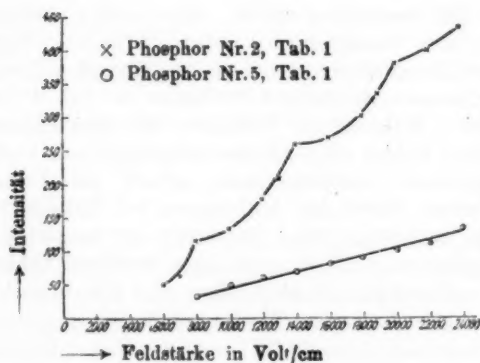


Fig. 9.

2. Die Abhängigkeit des Aufleuchtens eines Phosphors von der Feldstärke.

Die Abhängigkeit des Aufleuchtens bei Erdung der Zelle nach einer Erregung und Abklingung im elektrischen Felde von der Feldstärke zeigen die graphischen Darstellungen der Figg. 8 und 9. In der Fig. 8 sind die Verhältnisse nach einer

Minute Abklingung im elektrischen Felde für den Zinkkupferphosphor Nr. 7 der Tab. 1 und in der Fig. 9 für zwei Zinkmanganphosphore Nr. 2 und Nr. 5 der Tab. 1 gezeichnet. Man sieht, daß die Intensität des Aufleuchtens im allgemeinen linear mit der Feldstärke wächst. Ein besonders interessantes Verhalten zeigte aber der in der gegenwärtigen Untersuchung häufiger benutzte Zinkmanganphosphor Nr. 2. Bei ihm änderte sich die Intensität des Aufleuchtens sprunghaft mit der Feldstärke. Ich werde voraussichtlich diesen bemerkenswerten Sonderfall in einer späteren Arbeit behandeln.

3. Teil: Über die Vorgänge in den Zentren der Phosphore bei Einwirkung elektrischer Felder während ihres Leuchtens.

Wie in der Einleitung zur vorliegenden Untersuchung besprochen wurde, wandern bei der Erregung eines Phosphors zu dauerndem Nachleuchten in den Zentrenmolekülen Elektronen von den Metallatomen zu gewissen Nachbaratomen und werden dort aufgespeichert. Dadurch werden die Metallatome positiv, die aufspeichernden Atome negativ geladen, das „Zentrum wird polarisiert“.¹⁾ Bei der Abklingung kehren die aufgespeicherten Elektronen zu den Metallatomen zurück. Wird während der Abklingung ein elektrisches Feld an den Phosphor angelegt, so werden alle die Elektronen, die von den aufspeichernden Atomen in Richtung von der negativen zur positiven Seite des elektrischen Feldes zu den Metallatomen zurückkehren, durch das Feld leichter von den aufspeichernden Atomstellen losgetrennt werden. Diejenigen Elektronen aber, die in der entgegengesetzten Richtung oder quer zu den Kraftlinien des Feldes verlaufen, werden länger zurückgehalten oder aus ihrer Bahn abgelenkt werden. Außerdem wird das elektrische Feld, wenn der Phosphor sich im erregten Zustand befindet, noch auf das polarisierte Atompaar, Metallatom-aufspeicherndes Atom, wirken und zwar derart, daß die aufspeichernden Atome, da sie negativ geladen sind, zur positiven Seite des Feldes sich wenden, die positiven Metallatome hingegen zur negativen Seite.²⁾ Beide Vorgänge in den Zentren,

1) Vgl. P. Lenard u. Sem Saeland, Ann. d. Phys. 28. S. 477f. 1909.

2) Das Verhalten der polarisierten Atompaare wird auch von Hrn. Lenard zur Erklärung gewisser Erscheinungen der Phosphoreszenz herangezogen. Als solche seien hier erwähnt: Die langwellige Tilgung der Phos-

die Bewegungsänderung der Elektronen und die Drehung der polarisierten Atompaaire, müssen bei der Deutung der Leuchterscheinungen, die bei Einwirkung eines elektrischen Feldes auf die Phosphore eintreten, herangezogen werden. Die Berücksichtigung der Bewegungsänderung der Elektronen für sich allein genügt hierzu nicht, wie eine kurze Überlegung zeigen soll. Denkt man sich die polarisierten Atompaaire unbeweglich in den Zentren, so kann man annehmen, daß bei der praktisch unendlich großen Zahl der Zentrenmoleküle im Phosphor die polarisierten Paare alle möglichen Lagen zu den Kraftlinien des elektrischen Feldes einnehmen. Überlegt man weiter, daß für die Intensität des Phosphoreszenzlichtes in irgendeinem Zeitpunkte der Abklingung des Phosphors die sekundliche Zahl der zu den Metallatomen zurückkehrenden Elektronen maßgebend ist, so wird durch ein in diesem Zeitpunkte angelegtes elektrisches Feld diese Zahl infolge der leichteren Lostrennung der Elektronen in der einen Feldrichtung vermehrt, in der anderen jedoch infolge des Zurückhaltens der Elektronen um gleichviel vermindert werden müssen; es dürfte kein Aufleuchten des Phosphors erfolgen.

Mit Hilfe der soeben aufgestellten Grundannahmen, der Bewegungsänderung der Elektronen und der Drehung der polarisierten Atompaaire, lassen sich alle in dieser Untersuchung erhaltenen Beobachtungsergebnisse anschaulich erklären. Beginnen wir zunächst mit der Deutung der Versuche über die Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld während der Abklingung eines Phosphors. Im Augenblicke des Anschaltens der Spannung wird sofort die Drehung der polarisierten Paare in den Zentren einsetzen.¹⁾ Dabei werden sie mit den Atomen

phoreszenz und die Ausleuchtung der Hitzebanden, die beide nach der Annahme Hrn. Lenards (Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. III. Sitzungsber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss. Math. Naturw. Kl. Abt. A. 1918. 8. Abh. S. 68 f.) durch die Resonanz der polarisierten Paare besorgt werden.

1) Man könnte auch daran denken, daß außer den polarisierten Paaren noch andere irgendwie geladene Atome im Zentrum bei der Einwirkung eines elektrischen Feldes wandern werden. Bei der Betrachtung der Versuche über die Wirkung der elektrischen Felder während der Erregung der Phosphore werden auch diese Atome mit berücksichtigt werden, da man über ihr Vorhandensein und über ihr Verhalten während des Erregungsvorganges aus anderen Phosphoreszenzuntersuchungen genaue Kenntnis besitzt.

in den Zentren öfters zur Nähewirkung kommen, als dies bei der Einwirkung der Wärmebewegung allein geschieht. Infolgedessen werden mehr Elektronen als gewöhnlich von den aufspeichernden Atomen abgetrennt werden und bei ihrer Rückkehr zu den Metallatomen die erhöhte Lichtemission hervorrufen (vgl. S. 167 u. 179). Die Zahl der sich richtenden polarisierten Paare im Phosphor ist beim Anschalten des Feldes sehr groß, daher das helle Aufblitzen des Phosphors (vgl. S. 180 und Fig. 4). Die auf das Aufblitzen folgende Ausleuchtung wird so lange dauern, bis alle entgegengesetzt geladenen Atompaare ihre neue Lage in dem Felde eingenommen haben. Daß sie hierzu Zeit und zwar ziemlich lange Zeit, wie die Versuche zeigen, brauchen, ist nicht verwunderlich, wenn man bedenkt, daß sie an ihrer Drehung durch die übrigen Atome des Zentrums gehindert werden. Läßt man das elektrische Feld lange Zeit konstant auf den Phosphor wirken, so verschwindet, wie die Versuche auf S. 168 zeigen, die Ausleuchtung für dieses Feld vollkommen, selbst bei langen Dunkelpausen zwischen Abschalten und erneutem Anschalten der Spannung. Daraus ist zu schließen, daß die polarisierten Paare sich im allgemeinen nur äußerst langsam in ihre ungeordneten Lagen zurückbegeben. In besonderen Fällen, vielleicht bei Phosphoren mit relativ einfachem Aufbau der Zentren, scheint die Rückdrehung der polarisierten Paare auch schneller erfolgen zu können, wie der auf S. 168 erwähnte Versuch der Herren Gudden und Pohl gezeigt hat, bei dem sie das Aufleuchten des Phosphors durch Dunkelpausen wiedererhalten konnten, wenn es schon einmal durch die Feldwirkung verschwunden war. Schaltet man das elektrische Feld noch während einer Ausleuchtung ab, d. h. wenn noch nicht alle polarisierten Paare ihre neuen Lagen im Felde eingenommen haben und legt dann wiederum nach einer kurzen Pause das gleiche Feld an, so erfolgt ein weiteres Richten der Atompaare und mit ihm ein erneutes Aufleuchten des Phosphors (vgl. hierzu B. Gudden und R. Pohl, Zeitschrift für Physik. 2. S. 193 u. f. 1920. Tab. 1—3). Sind alle polarisierten Atompaare in einem Felde bestimmter Größe so weit gedreht, als es unter Wirkung dieses Feldes möglich ist, so werden sie bei einer Erhöhung des Feldes sofort weiter gedreht werden, und ein neues Aufleuchten des Phosphors wird die Folge sein, wie die oben erwähnten Ver-

suche der Herren Gudden und Pohl gezeigt haben. Ist die Ausleuchtung in der einen Feldrichtung vollständig verschwunden, sind also alle polarisierten Paare im Felde geordnet, so werden bei Drehung des Feldes um 180° die Atompaare sich in die neue Feldrichtung einzustellen suchen. Bei dieser Drehung haben dann die Paare wieder häufiger Gelegenheit, mit den übrigen Atomen in den Zentren zur Nähewirkung zu kommen und ein Aufleuchten des Phosphors wird die Folge sein (vgl. hierzu die Versuche auf S. 169 u. 170, und Tab. 2).

Die im elektrischen Felde sich richtenden polarisierten Atompaare werden bestrebt sein, solche Lagen einzunehmen, bei denen die von den aufspeichernden Atomen zu den Metallatomen zurückkehrenden Elektronen verzögert werden. Die Elektronen werden daher länger als gewöhnlich an den aufspeichernden Atomen haften. Bei Wegnahme des Feldes aber werden sie wieder in gewohnter Weise zurückkehren und dabei ein Aufleuchten des Phosphors hervorrufen (vgl. S. 169). Durch diese Vorstellung erklären sich die geringe Lichtstärke der Ausleuchtung bei vorausgegangener langer Abklingungszeit unter Feld und besonders die lange Dauer der Ausleuchtung.

In weiterer Verfolgung unserer Grundannahmen werden wir schließen müssen, daß die Intensität und die Dauer der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld von der Anzahl der Atome im Zentrum¹⁾, von der Zentrengröße, abhängen wird. Je weniger Atome im Zentrum vorhanden sind, je kleiner also das Zentrum ist (Zentrum von kurzer Dauer), desto schneller erfolgt die Drehung des polarisierten Paares, weil nur wenig Hinderung durch die geringe Zahl der übrigen Atome vorhanden ist, und desto kürzer ist die Dauer der ausleuchtenden Wirkung des Feldes. Die Intensität der Ausleuchtung wird klein sein bei den Zentren kurzer Dauer, weil das polarisierte Paar nur geringe Möglichkeit hat, mit den wenigen Atomen im Zentrum zur Nähewirkung zu kommen, sie wird groß sein, wenn viel Atome im Zentrum vorhanden sind (Zentren langer Dauer). Alles in allem kann man sagen, daß die Zentren langer Dauer im elektrischen Feld eine lichtstärkere und dauerndere Ausleuchtung zeigen werden, als die Zentren kurzer Dauer, was

1) Über die Anzahl der Atome in den Zentren verschiedener Dauer gibt die Tabelle XI in P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. IV. a. a. O., S. 13 Auskunft.

sich insbesondere mit Bezug auf die Intensität der Ausleuchtung durch die Versuche auf S. 183 in quantitativer Weise bestätigt hat.

Ganz allgemein ist das Anwachsen der Intensität der Ausleuchtung mit größer werdendem elektrischen Feld (vgl. S. 184 und Fig. 6) gemäß den bisher entwickelten Vorstellungen so zu deuten, daß die polarisierten Atompaaire bei hohen Feldern eine größere Drehung erfahren, als bei kleinen Feldstärken und auf diese Weise der Nähewirkung mit den übrigen Atomen des Zentrums in verstärktem Maße unterworfen sind. Aus dem Verlaufe der Kurven in der Fig. 6 lassen sich aber noch weitere Einzelheiten über die Vorgänge im Inneren eines Phosphors bei der Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld herausholen. Die Kurven sind zu verschiedenen Abklingungszeiten aufgenommen worden. Sie unterscheiden sich in der Zahl der zur Ausleuchtung durch ein elektrisches Feld zur Verfügung stehenden polarisierten Zentren. So sind bei der einen Beobachtungsreihe, die eine Minute nach Schluß voller Erregung aufgenommen wurde, mehr polarisierte Zentren im Phosphor vorhanden, als bei der anderen, die fünf Minuten nach der Erregung ausgeführt wurde. In beiden Beobachtungsreihen zeigt sich anfangs bei kleinen Feldern ein stärkeres Anwachsen der Ausleuchtungsintensität, als später bei höheren Feldstärken. Zur Erklärung dieser Tatsache wollen wir annehmen, daß bei kleinen Feldern nur die polarisierten Atompaaire in den Zentren gedreht werden, bei höheren Feldern jedoch die Zentren zusammen mit den polarisierten Atompaairen eine Drehung erfahren. Die Zentren drehen sich dabei in der gleichen Richtung wie die polarisierten Paare. Hierdurch haben die Atompaaire in den Zentren weniger Möglichkeit, zur Nähewirkung zu kommen. Infolgedessen wird die Intensität der Ausleuchtung bei hohen Feldstärken geringer sein, als bei kleinen, die Kurven steigen langsamer mit wachsender Feldstärke an. Bei kleinen Feldstärken erfolgt keine Drehung der polarisierten Zentren, weil, wie wir annehmen, sie sich gegenseitig durch die weit über das Zentrum hinausgreifenden Kraftfelder der polarisierten Paare daran hindern.¹⁾ Wird aber die Zahl der

1) Dies ist in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Untersuchungen Hrn. Lenards über die auslöschende Absorption der Phosphore. (P. Lenard, Lichtabsorption und Energieverhältnisse bei der Phospho-

polarisierten Zentren im Phosphor verringert, was nach längeren Abklingungszeiten der Fall ist, so wächst der mittlere Abstand der polarisierten Zentren und die Kraftwirkungen aufeinander werden geringer. Demzufolge wird schon ein kleineres Feld genügen, diese Kräfte zu überwinden und eine Drehung des Zentrums veranlassen. In den Kurven der Fig. 6 ist dies dadurch ausgeprägt, daß nach fünf Minuten Abklingungszeit der Übergang in den sanft ansteigenden Verlauf bei kleineren Feldstärken einsetzt, als nach einer Minute Abklingung. Daß das erste Sichtbarwerden der Ausleuchtung bei Gegenwart von viel polarisierten Zentren im Phosphor bei höheren Feldstärken einsetzt, als wenn nur wenig polarisierte Zentren im Phosphor enthalten sind, läßt schließen, daß auch das polarisierte Paar eines jeden Zentrums von den übrigen polarisierten Zentren an seiner Drehung gehindert wird.

Zusammenfassend kann die ausleuchtende Wirkung der elektrischen Felder während der Abklingung eines Phosphors so gedeutet werden, daß sie eine durch die Drehung der polarisierten Atompaare für sich allein oder in Verbindung mit einer Drehung des gesamten Zentrums beschleunigte Abklingung sei.

Läßt man das elektrische Feld schon während der Erregung auf den Phosphor wirken, so wird die Erklärung der Vorgänge in den Zentren bedeutend verwickelter. Man muß sich hier zunächst im einzelnen klar machen, welche Vorgänge unter der beiderseitigen Wirkung der Strahlung und des elektrischen Feldes in den Zentren überhaupt möglich sind.

Fällt erregendes Licht auf einen in einem elektrischen Felde befindlichen Phosphor, so werden aus den Metallatomen durch lichtelektrische Wirkung Elektronen befreit werden und zu den aufspeichernden Atomen wandern. Sowie die Elektronen an die aufspeichernden Atomstellen gelangen, wird die Drehung der polarisierten Paare einsetzen. Bei weiterer Einwirkung der erregenden Strahlung werden immer

reszenz. Sitzungsber. d. Heidelberger Ak. d. Wiss. Math.-Naturw. Kl. Abt. A. 1914. 13. Abh. S. 44 u. 45). Hr. Lenard findet, daß die bei der Absorption wirksamen Querschnitte der Zentren sehr viel mal größer sind als die Querschnitte einzelner Atome und daß außerdem benachbarte Zentren sich einander in der Absorption stören, woraus geschlossen wird, daß die die auslöschende Absorption bewirkenden elektrischen Felder der polarisierten Paare weit über dieselben hinausgreifen.

mehr Elektronen von den Metallatomen befreit werden und die Drehung der polarisierten Atompaaire wird wachsen, bis ein gewisser Endzustand erreicht ist, der durch die für das betreffende phosphoreszenzfähige Metallatom eigentümliche Anzahl abtrennbarer Elektronen gegeben ist. Durch die während der Erregung erfolgende Drehung der polarisierten Atompaaire ist den aufspeichernden Atomen Gelegenheit geboten, häufiger als gewöhnlich mit den übrigen Atomen zur Näherwirkung zu kommen und Elektronen zur Rückkehr zu den Metallatomen zu bringen. Darauf ist vielleicht zum Teil das stärkere Leuchten des Phosphors während einer Erregung im elektrischen Felde zurückzuführen (vgl. S. 174). Dadurch, daß bei der Drehung der polarisierten Atompaaire die aufspeichernden Atome sich zur positiven Seite, die Metallatome zur negativen Seite des Feldes wenden, kommen die Metallatome in Lagen, in denen die lichtelektrische Abtrennung der Elektronen durch das äußere Feld beschleunigt werden muß. Infolgedessen könnte es möglich sein, daß durch eine Erregung in einem elektrischen Felde mehr Elektronen von den Metallatomen abgetrennt werden, als bei einer Erregung ohne eine Feldwirkung. Es entspräche dies einer Vergrößerung der Lichtsumme im ersteren Falle.

Das erregende Licht wirkt außerdem noch tilgend auf die Phosphore und zwar kommt wegen der Kürze der erregenden Wellen nur die kurzweilige Tilgung in Betracht. Diese besteht nach Hrn. Lenard¹⁾ in einer lichtelektrischen Wirkung auf die Gattungsatome (O, S, Se), wobei von diesen Elektronen abgetrennt werden, deren kinetische Energie zu gering ist, um bei einem Zusammentreffen mit den Metallatomen ein Leuchten derselben hervorzurufen. Die tilgende Wirkung des erregenden Lichtes kann sowohl auf die zu den polarisierten Paaren gehörigen aufspeichernden Atome, als auch auf die übrigen Gattungsatome ausgeübt werden. Die tilgende Wirkung auf die aufspeichernden Atome wird mit wachsender Dauer der Erregung im elektrischen Feld geringer werden müssen, da die aufspeichernden Atome durch das elektrische

1) P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. III. a. a. O., S. 35. Diese Auffassung Hrn. Lénards ist neuerdings durch die Untersuchungen von Hrn. Rupp (E. Rupp, Diss. Heidelberg 26. 5. 1922) experimentell bestätigt worden.

Feld in Lagen gebracht werden, in denen die lichtelektrische Abtrennung der Elektronen gehemmt wird. Die positiv geladenen Gattungsatome und diejenigen Atome, an welche sich die aus den Gattungsatomen lichtelektrisch befreiten Elektronen gelagert haben, können unter der Wirkung eines elektrischen Feldes Verschiebungen in den Zentren erleiden. Hierin besteht nach der Auffassung Hrn. Lenards¹⁾ die innere aktinodielektrische Wirkung¹⁾ bei den Phosphoren. Natürlich können diese wanderungsfähigen Atome während ihrer Verschiebungen in den Zentren durch Nähewirkung bei den aufspeichernden Atomen Elektronen auslösen und dadurch ein verstärktes Leuchten des Phosphors während der Erregung bewirken, das noch zu dem durch die Drehung der polarisierten Atompaare hervorgerufenen Leuchten hinzukommt. Haben sie aber einmal zusammen mit den polarisierten Paaren ihre neuen Lagen in den Zentren eingenommen und ist ein gewisser Gleichgewichtszustand aller Lichtwirkungen und Feldwirkungen im Phosphor eingetreten, so ergibt sich für das Zentreninnere das folgende Bild: Auf der zum negativen Pol des äußeren Feldes zugewandten Seite der Zentren haben wir einen Überschuß von Metallatomen und sonstigen positiv geladenen Atomen, auf der anderen Seite einen Überschuß von aufspeichernden Atomen und negativ geladenen Atomen.

Im Augenblick des Abstellens der Erregung sei dieser Zustand in allen Zentren des Phosphors ausgebildet. Bleibt nun das Feld noch weiter bestehen, so klingt, wie die Versuche auf S. 185 und Tab. 7 zeigen, der Phosphor in der gewöhnlichen

1) Hr. Lenard (P. Lenard, Über Ausleuchtung und Tilgung der Phosphore durch Licht. III. a. a. O., S. 80 und Fußnote 326) nimmt zur Erklärung der aktinodielektrischen Wirkung bei den Phosphoren, die zuerst von ihm zusammen mit Hrn. Saeland (Ann. d. Phys. 28. S. 494. 1909) gefunden und späterhin von Öder (C. Ramsauer u. W. Hauser, Ann. d. Phys. 34. S. 445. 1911), von F. Schmidt (Ann. d. Phys. 44. S. 477. 1914) und von B. Gudden u. R. Pohl (Ztschr. f. Phys. 2. S. 181. 1920; 3. S. 98. 1920 u. 4. S. 206. 1921) näher untersucht wurde, an, daß durch die Belichtung der Phosphore sowohl ein Leitvermögen, als auch eine dielektrische Verschiebung in ihnen hervorgerufen wird. Beim Leitvermögen findet eine Ionenwanderung durch die gesamte Phosphormasse hindurch statt (äußere aktinodielektrische Wirkung), bei der dielektrischen Verschiebung aber nur innerhalb der Zentrenmoleküle (innere aktinodielektrische Wirkung).

Weise, als ob kein Feld während der Erregung vorhanden gewesen wäre, ab. Das ist verwunderlich, da durch die Lage der polarisierten Paare im elektrischen Feld die Rückkehr der aufgespeicherten Elektronen verzögert wird und wir außerdem gefunden haben (S. 187), daß, wenn der Phosphor im elektrischen Feld ganz abgeklungen ist, immer noch eine große Menge Elektronen aufgespeichert sein muß, die beim Abschalten des Feldes zu den Metallatomen zurückkehren und dort ein starkes Aufleuchten des Phosphors hervorrufen. Wir können uns die Sache nur durch die Annahme erklären, daß nach der Erregung eines Phosphors in einem elektrischen Feld mehr Elektronen als gewöhnlich zu den Metallatomen zurückkehren. Es entspräche dies wiederum einer Vergrößerung der Lichtsumme eines Phosphors bei einer Erregung im elektrischen Feld.

Wird das elektrische Feld vom Phosphor weggenommen, so kann in den Zentren eine Rückdrehung der polarisierten Paare in ihre ungeordneten Lagen, ein Zurückwandern der aktinodielektrischen Ionen und eine Rückkehr der vom elektrischen Feld an den aufspeichernden Atomstellen festgehaltenen Elektronen einsetzen. Der letztere Vorgang ist unter allen Umständen die Ursache des Aufleuchtens des Phosphors. Die Rückdrehung der polarisierten Atompaare und die Rückwanderung der Ionen können nur auf die Intensität und die Dauer des Aufleuchtens von Einfluß sein, indem sie die Näherwirkung auf die aufspeichernden Atome in den Zentren vergrößern und so die Rückkehr der Elektronen von den aufspeichernden Atomstellen beschleunigen. Die Rückdrehung der polarisierten Paare kommt hierfür allerdings nur in geringem Maße in Betracht, da sie, wie in den Versuchen auf S. 168 gefunden wurde, nur sehr langsam vor sich geht. Inwieweit die Rückwanderung der aktinodielektrischen Ionen zu berücksichtigen ist, kann zurzeit nicht entschieden werden, da noch keine Versuche über die innere aktinodielektrische Wirkung unternommen worden sind.¹⁾ Es besteht also ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Mechanismus der Ausleuchtung eines Phosphors beim Anschalten eines Feldes während der Abklingung und dem Mechanismus des Aufleuchtens

1) Bei der äußeren aktinodielektrischen Wirkung findet ein langsames Rückwandern der Ionen statt, da sie mit Nachwirkung verbunden gefunden wurde. Vgl. F. Schmidt, *Ann. d. Phys.* **44**, S. 495. 1914.

eines Phosphors beim Abschalten eines während der Erregung und der Abklingung wirkenden Feldes. Im ersteren Fall wird die Ausleuchtung bewirkt durch die Drehung der polarisierten Atompaare im elektrischen Feld, im letzteren Fall durch das plötzliche Losgelassenwerden der durch das elektrische Feld während der Erregung und der Abklingung an den aufspeichernden Atomstellen festgehaltenen Elektronen. Dieser Unterschied in den Mechanismen der beiden Vorgänge wird sehr schön durch die Versuche veranschaulicht, die auf S. 185—188 und in der Tab. 8 beschrieben sind. Alle weiteren Erscheinungen, die beim Abschalten eines Feldes nach einer Erregung und Abklingung im Feld auftreten, können an der Hand dieser Vorstellungen leicht erklärt werden.

Zusammenfassend kann man sagen, daß die experimentellen Ergebnisse der vorliegenden Arbeit mit dem in diesem Abschnitt entwickelten Bilde der Vorgänge in den Zentren in Einklang stehen, das, wenn es auch in einzelnen Zügen noch unsicher ist, doch einen klaren Überblick über das vorliegende Beobachtungsmaterial gestattet und weitere Untersuchungen zu leiten geeignet ist.

Zum Schlusse ist es mir ein Bedürfnis, Herrn Geheimrat Lenard für die Gewährung der Mittel des radiologischen Instituts für diese Untersuchung und für viele Ratschläge meinen Dank auszusprechen.

Heidelberg, den 9. Juli 1922.

(Eingegangen 13. September 1922.)

2. Über Verstärkung von photoelektrischen und Ionisationsströmen mittels der Elektronenröhre; von G. du Prel.

A. Verstärkung photoelektrischer Ströme.

Unter den verschiedenen Arbeiten, welche sich mit dem Problem der Verstärkung schwächster Gleichströme, wie sie bei photoelektrischen oder Ionisationsströmen im allgemeinen vorliegen, befaßten¹⁾, stehen an erster Stelle die Untersuchungen von H. Rosenberg²⁾, welcher systematisch die günstigsten Versuchsbedingungen feststellte und die Methode für exakte astrophysikalische Messungen ausbildete. Es glückte ihm, mit einer einzigen Röhre Verstärkungsgrade von über 600000 zu erzielen, eine Leistung, welche es ihm ermöglichte, die Helligkeit von Sternen schwächer als vierter Größenklasse noch bequem mit einem Zeigergalvanometer zu photometrieren und er zweifelt nicht, daß sich die neue Methode auf die photoelektrische Messung erheblich lichtschwächerer Sterne werde ausdehnen lassen, als dies bisher mit Hilfe des Elektrometers möglich war. Die Unbequemlichkeiten und Nachteile, welche der elektrometrischen Messung lichtelektrischer Ströme speziell für Sternphotometrie anhaften, sind mancherlei Art, und die Aussicht, an deren Stelle eine galvanometrische Methode setzen zu können, hat viel Bestechendes. Aber auch für viele Zwecke im Laboratorium wäre diese Art der Messung oft wünschenswert, wenn anders die Anordnung, was Empfindlichkeit und Einfachheit betrifft, dem Elektrometer als ebenbürtig angesehen werden kann.

Zweck vorliegender Untersuchungen sollte sein, unter Anlehnung an die Resultate von Rosenberg zu prüfen, ob die

1) J. Kunz, Phys. Rev. 10. S. 205. 1917; C. E. Pike, Phys. Rev. 13. S. 102. 1919; E. Meyer, H. Rosenberg u. F. Tank, Arch. des sciences phys. et nat. 2. S. 260. 1920; M. Dickmann u. A. Gebbert, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Telephonie 19. S. 55. 1922.

2) H. Rosenberg, Die Naturwissenschaften 9. S. 359 u. 389. 1921.

dort erzielten Verstärkungsgrade die äußerste Grenze des Erreichbaren bilden, oder ob sich vielleicht durch geeignete Wahl der Versuchsbedingungen — bei möglichst einfacher Anordnung — noch wesentlich höhere Verstärkungen erzielen lassen, ohne hierbei die Brauchbarkeit der Methode in Frage zu stellen.

I. Anordnung von Rosenberg.

Zur Einführung in das Problem möge zunächst kurz auf die Versuchsanordnung und Resultate von Rosenberg eingegangen werden. Die von ihm benutzte Schaltung ist in Fig. 1 skizziert. Die photoelektrische Zelle Z , eine kolloidale Rubidium-

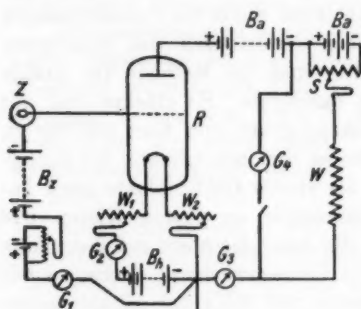


Fig. 1.

direkte, bei Belichtung der Zelle ausgelöste photoelektrische Strom konnte an dem empfindlichen Spiegelgalvanometer G_1 abgelesen werden. W_1 und W_2 bedeuten zwei variable Widerstände im Heizstromkreis, die nicht nur zur Regulierung des am Amperemeter G_2 abgelesenen Glühstromes dienten, sondern auch das Potential des Glühfadens gegen Erde in gewissen Grenzen zu ändern gestatteten. Der Anodenstromkreis mit der Anodenbatterie B_a von variabler Spannung¹⁾ (zwischen 40 und 72 Volt) war als Kompensationskreis ausgebildet, um den „Nullstrom“ (Anodenstrom bei verdunkelter Photozelle), welcher von dem Meßinstrument G_3 angezeigt wurde, kompensieren zu

1) Unter Anodenspannung ist hier und auch im folgenden stets die Klemmenspannung der Anodenbatterie gemeint.

können. W war ein fester Widerstand von etwa 100000 Ω . Der Brückenweig ist bei verdunkelter Zelle im Falle der Kompensation, welche mittels des Spannungsteilers S eingestellt wurde, stromlos, und das Spiegelgalvanometer G_1 tritt erst in Tätigkeit, wenn die bei Belichtung der Zelle auftretende negative Aufladung des Gitters der Röhre den Anodenstrom verkleinert und dadurch ein Brückenstrom zu fließen beginnt. Zur meßbaren Veränderung der auf die Photozelle fallenden Lichtintensität eines 4 Volt-Lämpchens dienten zwei Nicols mit senkrechten Endflächen, deren Drehungswinkel bis auf 0,1 Min. an zwei großen Teilkreisen abgelesen werden konnte. Photozelle, Verstärkerröhre sowie die beiden Widerstände W_1 W_2 waren zum Schutze gegen statische und thermische Störungen in geerdeten mit Filz umkleideten Metallgehäusen untergebracht.

Bei den systematischen Untersuchungen, welche Rosenberg mit dieser Anordnung anstellte, fand er bei Variieren der Anodenspannung ein ziemlich steiles Maximum der Verstärkungszahl bei etwa 60 Volt für verschiedene Lichtintensitäten. Behielt er diese günstigste Anodenspannung bei und änderte nunmehr den Heizstrom, so ergab sich ein weiteres erhebliches Anwachsen der Verstärkung mit abnehmendem Glühstrom. Die zwei Regulierwiderstände im Heizkreis erlaubten ihm dabei, nicht nur die Glühstromstärke beliebig einzustellen, sondern auch die infolge des verschiedenen Spannungsabfalles im Heizdrahte bei Ändern des Glühstromes auftretenden Änderungen des Potentialgefälles zwischen Gitter und Kathode zu kompensieren, bzw. den Einfluß dieser Potentialdifferenz auf die Verstärkung gesondert untersuchen zu können. Dabei zeigte sich nun, daß die Verstärkung in hohem Grade vom Heizdrahtpotential gegen Erde abhing.¹⁾ An und für sich wird natürlich die Wirkung der Röhre hiervon nicht berührt (die damit verbundene Änderung des Potentialgefälles zwischen Kathode und Anode kann als zu geringfügig außer Acht gelassen werden), wohl aber durch die gleichzeitig auf-

1) H. Rosenberg maß die Spannungsdifferenzen der beiden Enden des Heizdrahtes gegen Erde und setzte den Mittelwert, der also die Spannungsdifferenz der Mitte des Glühdrahtes gegen Erde darstellt, in seine Beobachtungen ein.

tretende Änderung des Potentialgefälles zwischen Gitter und Kathode. Rosenberg änderte mit anderen Worten durch Variieren des Heizdrahtpotentials gegen Erde die negative Gittervorspannung¹⁾ seiner Röhre in allerdings zunächst unbekanntem Betrage; unter Zuhilfenahme der Kennlinienschar seiner Lampe konnte er aber leicht ermitteln, welche Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kathode sich bei Variieren des Heizdrahtpotentials einstellte. Dabei zeigte sich, daß die Verstärkung um so höher wurde, je positiver der Heizdraht gegen Erde war, je größer also die negative Gittervorspannung genommen wurde. Rosenberg mußte sich mithin überraschenderweise auf den untersten Teil der Kennlinie begeben, um möglichst hohe Verstärkungen zu erreichen. Überraschend ist dieses Resultat insofern, als hier die Kennliniensteilheit im Vergleich zu dem mittleren, gewöhnlich verwendeten Teil der Röhrencharakteristik klein ist und die Güte einer Verstärkerröhre ceteris paribus der Kennliniensteilheit proportional gesetzt werden kann. Berücksichtigt man jedoch, daß an dem untersten Teile der Kennlinie auch die Gitterströme der Röhre, auf welche im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden soll, und die neben der Steilheit der Charakteristik bei sehr schwachen zu verstärkenden Strömen eine große Rolle spielen, klein sind, so wird diese Erscheinung verständlich. Je schwächer der zu verstärkende Strom, um so besser muß das Gitter der Röhre isoliert sein, um die Ausbildung einer möglichst hohen Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kathode zu ermöglichen. Sind Gitterströme vorhanden, so wirken diese wie ein Nebenschluß, verkleinern dies Potentialgefälle und setzen dadurch den Wirkungsgrad der Röhre herab. Will man hohe Verstärkungen, so ist es also unerläßlich, diese Gitterströme möglichst zu vermeiden, selbst wenn hierbei eine geringe Kennliniensteilheit in Kauf genommen werden muß, wie sie im untersten Teil der Charakteristik vorliegt. Verkleinerung der Anodenspannung, des Heizstromes, sowie Vergrößerung der

1) Ein gut isoliertes Gitter einer Verstärkerröhre ladet sich bekanntlich automatisch durch das anfängliche Auftreffen der Elektronen so weit negativ auf, bis kein merklicher Elektronen-Gitterstrom mehr fließt. Verschlechtert man die Gitterisolation, so sinkt diese negative Gittervorspannung um so mehr, je mangelhafter die Isolation wird.

negativen Gittervorspannung vermindern die Gitterströme, daher auch das mächtige Anschwellen der Verstärkungszahl, welches Rosenberg bei Anodenspannungen und Heizströmen fand, die weit unter den normalen Betriebsbedingungen seiner Röhre lagen. Er hat auch den schädlichen Einfluß dieser Gitterströme auf den Verstärkungsgrad seiner Anordnung erkannt und experimentell untersucht.

II. Das Wesen der Gitterströme.

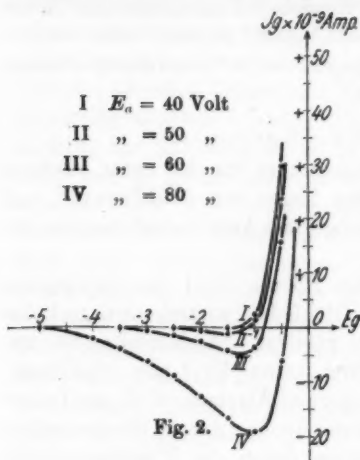
Eingehende Untersuchungen über die für unser Problem so unerwünschten Gitterströme liegen von Mühlbrett¹⁾ und Barkhausen²⁾ vor und es möge hier kurz darauf eingegangen werden.

Bei sehr gut evakuierten Röhren wird der Gitterstrom lediglich durch die aus dem Glühfaden austretenden und das Gitter treffenden Elektronen gebildet. Andernfalls, bei ungenügend ausgepumpten Röhren (etwa 10^{-4} mm Hg-Druck), überlagert sich diesem Elektronen-Gitterstrom noch ein Ionen-Gitterstrom, wobei die positiven Ionen, durch Stoßionisation aus den Gasresten in der Röhre durch das Elektronen-Bombardement gebildet, von der positiv geladenen Anode abgestoßen werden und auf das Gitter gelangen. Während der Elektronen-Gitterstrom mit wachsender negativer Gittervorspannung exponentiell abnimmt und bei etwa $-1,5$ Volt schon unmeßbar klein wird (ganz verschwindet er nicht, da aus dem Glühfaden Elektronen mit allen möglichen Geschwindigkeiten austreten und daher auch bei höheren negativen Gittervorspannungen vermöge ihrer kinetischen Energie, wenn auch in immer abnehmender Zahl, die abstoßenden Kräfte des Gitters überwinden können), tritt der Ionen-Gitterstrom gleichzeitig mit dem Einsetzen des Anodenstromes auf und ist, konstante Anodenspannung vorausgesetzt, ihm proportional. Bei der Messung des Gitterstromes überlagern sich also beide Komponenten und man erhält für den Verlauf derselben Kurven von folgender Gestalt, Fig. 2, welche die Gitterströme in einer

1) K. Mühlbrett, Jahrb. d. drahtl. Electr. u. Telephonie 17. S. 288. 1921.

2) H. Barkhausen, Jahrb. d. drahtl. Electr. u. Telephonie 18. S. 402. 1921.

Telefunken-Röhre (Type E.V.E. 173), wie sie anfänglich für die Verstärkung der lichtelektrischen Ströme benutzt wurde, bei einem Heizstrom von 0,52 Amp. und verschiedenen Anoden-



spannungen veranschaulicht. Die Kurven haben die typische Form, wie sie die Gitterstrommessungen an ungenügend evakuierten Röhren ergeben.¹⁾ Auch die tabellarischen Werte von Rosenberg zeigen ähnliche Verhältnisse seiner Röhre an. Allerdings schreibt Rosenberg das Auftreten positiver Ionen in seiner Lampe anderen Einflüssen zu — er vermutet deren Aussendung neben den Elektronen durch den Glühfaden —

doch dürfte diese Ansicht der Deutung von Barkhausen nicht standhalten.

Hat man also eine schlecht evakuierte Röhre, und eine solche verwandte Rosenberg, wie aus seinen Gitterströmen hervorgeht, so ist man zur Unterdrückung derselben gezwungen, sich auf den untersten Teil der Kennlinie, d. h. zu kleinen Anodenströmen zu begeben. Bei sehr gut ausgepumpten Röhren dagegen fällt der Ionen-Gitterstrom weg, und es muß möglich sein, den Arbeitspunkt des Anodenstromes an Stellen größerer Kennliniensteilheit zu verlegen, wenn nur die negative Gittervorspannung noch hoch genug ist, ein merkliches Auftreten des Elektronen-Gitterstromes zu verhindern. Damit ist zunächst ein Gesichtspunkt zur ev. Steigerung des Wirkungsgrades der Anordnung gegeben. Gleichzeitig bietet der höhere Anodenstrom die Möglichkeit eines größeren, noch direkt meßbaren Helligkeitsintervalles, indem stets die obere Grenze der zu

1) Bezüglich weiterer Einzelheiten sei auf die oben zitierte Arbeit von Barkhausen hingewiesen.

messenden Intensität dadurch gegeben ist, daß das Produkt aus primärem Photostrom und der Verstärkungszahl gleich dem Nullstrom wird; größere Intensitäten bewirken dann keine Änderungen des Anodenstromes mehr. Allerdings dürfte dieser Vorteil dadurch teilweise wieder ausgeglichen werden, daß bei großen Intensitäten von einem gewissen Grenzwerte an Abweichungen von der Proportionalität zwischen Helligkeit und verstärktem Photostrom auftreten und schließlich eine gewisse Trägheit der Verstärkerröhre bemerklich wird, die sich darin äußert, daß es nach Belichten bzw. Verdunkeln der Photozelle einige Zeit dauert, bis der Anodenstrom wieder konstant geworden ist.

III. Die Plattenröhre.

Nach zahlreichen Vorversuchen mit der oben erwähnten Telefunken-Röhre sowie einer Seddig-Röhre ähnlicher Bauart, die beide die eben beschriebenen schädlichen Ionen-Gitterströme zeigten und mit denen — trotz Präparieren derselben, wie später beschrieben — keine höheren Verstärkungsgrade wie etwa 1:100000 zu erreichen waren, wurde eine Röhrentype ausfindig gemacht, die allen Anforderungen an ein ausgezeichnetes Vakuum entsprach. Es war dies die sogenannte Plattenlampe, wie sie während des Krieges im Würzburger physikalischen Institut hergestellt wurde und deren Wirkungsweise von Rüchardt¹⁾ eingehend untersucht worden ist. Verwendet wurde für die vorliegenden Versuche die von H. Seemann entworfene Form. Das Prinzip dieser Röhren ist wesentlich von dem der gewöhnlichen Typen verschieden: Der gespannte Glühfaden befindet sich zwischen zwei Platten von etwa 2 mm Abstand, von denen die eine Anode, die andere Steuerelektrode ist; von letzterer ist der Glühfaden nur wenige Zehntel-Millimeter entfernt. Die Steuerelektrode befindet sich also bei diesen Lampen nicht zwischen Kathode und Anode, sondern *hinter* der Kathode, steuert aber den Anodenstrom in derselben Weise, wie bei der gebräuchlichen Anordnung.

Außer dem ausgezeichneten Vakuum²⁾ und einer großen Kennliniensteilheit boten diese Lampen noch die Annehmlich-

1) E. Rüchardt, Jahrb. d. drahtl. Telegr. u. Telephonie 15. 8. 27. 1920.

2) Über die Gitterströme vgl. Fig. 4.

keit, mit kleinen Anodenspannungen auszukommen, die für normalen Betrieb etwa 12 Volt beträgt, ein nicht zu unterschätzender Vorteil für die gewollte Vereinfachung der Versuchsanordnung.

Diese Plattenlampen wurden nun in folgender Weise präpariert: Die aufgekittete Fassung wurde durch vorsichtiges Erwärmen abgenommen und die in die Glashöhle der Röhre eingedrungenen Kittreste in Chloroform aufgelöst. War jede Spur von Kitt entfernt, so wurde die Höhle wiederholt mit warmem, destilliertem Wasser ausgespült und die Röhre schließlich im Exsikkator sorgfältig getrocknet. Sodann kam sie in einen elektrischen Ofen, wurde auf etwa 120° langsam erhitzt, in die Höhle bestes geschmolzenes Paraffin eingegossen und nun langsam erkalten gelassen. Das Ausgießen mit Paraffin war erforderlich, um die Bildung einer Wasserhaut am Glase und dadurch allmähliche Verschlechterung der Gitterisolation zu verhindern. Versuche mit anderen, nicht präparierten Lampen gleicher Art zeigten, daß die Gitterisolation, die aus der Entladezeit eines mit dem Gitter verbundenen aufgeladenen Braunschen Elektrometers — bei geerdeten übrigen Röhren Elektroden — ermittelt wurde, durch die Lampenfassung wesentlich litt, so daß sich die Entfernung derselben als nötig erwies.

Es ist denkbar und, wie durch später zu besprechende Versuche bewiesen werden soll, auch in der Tat der Fall, daß die Leitfähigkeit des Glases an der Einschmelzstelle der Gitterzuführung bei brennender Lampe ebenfalls eine Rolle spielt, sobald es auf äußerste Gitterisolation ankommt.

IV. Versuchsanordnung.

Als lichtelektrische Zelle wurde für vorliegende Versuche eine von P. P. Koch¹⁾ seinerzeit im hiesigen Institut angefertigte kolloidale Kaliumzelle mit Argonfüllung verwendet, die nach dem Prinzip des schwarzen Körpers ausgebildet ist. Die kugelförmige Zelle ist innen bis auf eine kleine Eintrittsöffnung für das Licht allseitig versilbert und mit Alkalimetall überzogen. Um ein Überkriechen der Spannung zwischen den Zellen-Elektroden und damit Störungen im Gitterstromkreis

1) Vorbemerkung von P. P. Koch zu F. Goos, Zeitschr. f. Instr.-Kunde 41. S. 313. 1921.

zu verhindern, wurde um den Glasrohransatz der Photozelle, welcher den Anodenhalter birgt, in etwa 3 cm Entfernung von der Einschmelzstelle der Zuführung ein geerdeter Staniolring herumgelegt und die Glasröhre zwischen Ring und Einschmelzstelle sorgfältig paraffiniert.¹⁾ Photozelle und Verstärkerröhre befanden sich in einem gemeinsamen rechteckigen Kästchen aus 1 mm starken Kupferblech mit abnehmbaren Boden und Deckel, das innen durch eine lichtdichte Scheidewand unterteilt war. Der Photozellenraum war innen allseitig mit Kienruß in Schellaklösung geschwärzt, ein eingestelltes Näpfchen mit konzentrierter Schwefelsäure sorgte durch Trocknen der Luft für gute Isolation. Von der Zellenanode führte ein kurzes Drähtchen durch einen in die Zwischenwand eingesetzten, sorgfältig gereinigten Hartgummistopfen zum Gitter der Röhre. Die übrigen Zuleitungen zur Zelle und Röhre waren mittels Hartgummiröhrchen durch den Boden des Schutzkästchens eingeführt. An der Vorderwand, der Lichtöffnung der Zelle zentrisch gegenüber, befand sich eine runde Öffnung mit aufgelötetem kurzen Tubus, auf welchen eine metallische Irisblende aufgeschraubt war, deren Öffnungsverhältnis durch einen längeren Hebel, welcher auf einer am Kästchen montierten Skala spielte, im Betrage von 1:64 verändert werden konnte. Die Zelle erhielt ihr Licht von einem etwa 2 mm dicken Milchglasscheibchen, welches in die Fassung der Irisblende dicht vor deren Lamellen auf der der Photozelle abgewandten Seite mittels Springring eingesetzt war und von einem 4-voltigen Metallfadenlämpchen, das längs einer geteilten, 1,5 m langen Schiene verschiebbar aufgestellt war, beleuchtet wurde. Vor der Milchglasscheibe, über welche zwecks statischen Schutzes noch ein Messingdrahtnetz in Ringfassung gesteckt war, wurde lichtdicht ein photographischer Verschuß (Compound) aufgestellt, der mittels Drahtauslöser betätigt werden konnte. Durch Ändern des Abstandes der Lampe und der Blendenöffnung konnte die Intensität des auf die Photozelle fallenden Lichtes bequem in großem Betrage verändert werden. Die Verwendung einer Milchglasscheibe an Stelle eines Mattglases

1) Bestmögliche Isolation der Photozellen-Anode ist ebenso wichtig wie die des Gitters der Verstärkerröhre.

erwies sich als nötig, da sonst, für kleine Entfernungen Lampe-Zelle, bei Berechnung der Intensität Abweichungen vom Abstands-gesetz sowie, für größere Blenden, Unsicherheiten in der gleichmäßigen Transparenz der Mattscheibe auftraten.

Die benutzte Schaltung geht aus Fig. 3 hervor. Sie unterscheidet sich nicht wesentlich von der Rosenbergs, wenn auch Dank der Vorteile der Plattenröhre einige Vereinfachungen

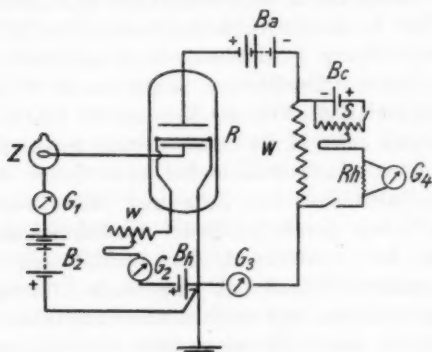


Fig. 3.

möglich waren. Als Spannungsquelle für die Photozelle diente eine kleine Hochspannungsbatterie B_2 von 210 Volt, deren Spannung unter ständiger Kontrolle stand.¹⁾ Der negative Batteriepole war unter Zwischenschaltung eines Siemensschen Drehspulengalvanometers G_1 mit der Kathode der Photozelle, der positive mit dem geerdeten negativen Pol der Heizbatterie verbunden. Die Ausschläge von G_1 konnten mit Fernrohr und Skala auf Zehntelmillimeter sicher abgelesen werden. Im Heizstromkreis, welcher zuletzt nur noch von einem Akkumulator großer Kapazität gespeist wurde, befand sich ein Präzisionsamperemeter G_2 sowie ein eigens konstruierter regulier-

1) Mit Rücksicht auf möglichst konstante Empfindlichkeit der Photozelle wurde die ungelegte Spannung ziemlich niedrig, 30 Volt unter Einsetzen der Glimmentladung, gewählt. Ferner war dadurch Proportionalität zwischen Intensität und Photostrom gewährleistet, indem die Zelle keine wahrnehmbaren Ermüdungserscheinungen zeigte, wie sie sonst bei Arbeiten dicht unter der Glimmspannung auftreten. Vgl. hierzu H. Rosenberg, Zeitschr. f. Physik 7. S. 18. 1921.

barer Widerstand w von etwa $0,5 \Omega$. Für ev. höhere Glühstromstärken waren feste Zusatzwiderstände zur Verwendung mit zwei oder drei Akkumulatoren vorgesehen. Große Sorgfalt wurde auf einwandfreie Kontakte des Regulierwiderstandes gelegt, da die geringsten plötzlichen Glühstromschwankungen sich außerordentlich störend bemerkbar machten. Auch am Ausschalter im Glühstromkreise wurde auf sichere Kontakte geachtet, ebenso wurden die einzelnen Verbindungen, wo zugänglich, verlötet. Der Anodenstromkreis enthielt außer der Anodenbatterie B_a (3—6 kleine Akkumulatoren) den festen Widerstand W , bestehend aus zwei bifilar gewickelten, hintereinander geschalteten Spulen von je 12450Ω , sowie das Milliampereometer G_a . An die Enden des Widerstandes W war der Kompensationskreis gelegt, bestehend aus einem Akkumulator B_c mit angeschlossenem Spannungsteiler S , sowie einem Siemensschen Drehspulen-Galvanometer G_k mit objektiver Ablesevorrichtung. Parallel hierzu war als Nebenschluß ein Stöpselrheostat Rh geschaltet, um die Empfindlichkeit des Meßinstrumentes bei Bedarf rasch meßbar verändern zu können. Zu bemerken ist, daß sowohl der Widerstand des Spannungsteilers als auch der Shunt des Galvanometers klein sein müssen gegenüber dem Widerstand W , indem sonst die Anodenstromänderungen und damit die Verstärkungszahl zu klein gemessen wird. Dagegen spielt die Größe des Widerstandes W für die Verstärkung bei der Kompensationsschaltung keine Rolle.¹⁾

Während bei den ersten orientierenden Versuchen die ganze Anordnung ungeschützt im Zimmer aufgebaut war, traten mit zunehmender Verstärkungszahl immer größere plötzliche Störungen auf, deren Ursache in elektrischen Schwingungen, welche die Anordnung beeinflussten, erkannt wurde. Einsetzendes Funkenspiel an Induktoren oder Influenzmaschinen, Ein- oder Ausschalten von Elektromotoren im Institut, ja sogar die in etwa 100 m Entfernung vom Beobachtungsraum vorbei-

1) Je größer W genommen wird, um so flacher und geradliniger verlaufen die Röhrenkennlinien. Daraus könnte man u. U. zur Erzielung eines ausgedehnteren Proportionalitätsbereiches zwischen direktem und verstärktem Photostrom Nutzen ziehen. Allerdings ist dabei der Nachteil einer Anoden- und Kompensationsbatterie von höherer E.M.K. mit in Kauf zu nehmen.

fahrende elektrische Straßenbahn störten in manchmal unerträglicher Weise. Da ein provisorischer Schutz der verschiedenen Stromkreise durch geerdete Blechkästchen keine gründliche Abhilfe brachte, wurde beschlossen, die ganze Anordnung in einen großen, an mehreren Punkten geerdeten Kasten aus verlöteten Zinkblechtafeln einzubauen, dessen Dimensionen — 1,9 m Höhe, 1,2 m Tiefe und 1,7 m Breite — deshalb so geräumig gewählt wurden, um nicht nur mögliche Bewegungsfreiheit bei etwa erforderlichem Umbau der Versuchsanordnung zu haben, sondern auch dem Beobachter selber in dem Kasten Platz zu bieten. Diese Blechhütte mit gut schließender schmaler Türe mit übergreifenden Blechrändern bewährte sich in jeder Hinsicht, die Störungen waren behoben. Zu bemerken ist, daß keinerlei Drähte von außen in den Beobachtungsraum hineinführen dürfen, wenn anders dessen Schutzwirkung nicht vereitelt werden soll. Zur Beleuchtung im Kasten diente daher ein hochkerziges, von 2 Akkumulatoren gespeistes 4 Volt-Lämpchen.

V. Messungen.

Vor Verwendung der Röhren für Verstärkerzwecke wurde die Güte des Vakuums durch Messen der Gitterströme geprüft. Hierzu wurde die übliche Anordnung mit Potentiometer und Galvanometer — als solches diente G_1 — im Gitterkreis benutzt. Von vier untersuchten Plattenlampen erwiesen sich drei als brauchbar, die vierte dagegen als nicht genügend evakuiert; diese wurde für Verstärkerzwecke verworfen. Fig. 4 veranschaulicht die Gitterströme dieser Röhren 1 bis 4 bei einer Anodenspannung von 12 Volt und einem Heizstrom von 0,48 Amp.¹⁾ Die Ordinaten sind hier in 25 mal so großem Maßstabe aufgetragen, wie in Fig. 2. Bei Lampe 1, 2 und 3 ist kein Anzeichen eines Ionen-Gitterstromes, dafür ein kleiner Anfangskriechstrom vorhanden, auf welchen wir später noch zurückkommen werden; Röhre 4 dagegen zeigt, wenn auch schwachen, Ionen-Gitterstrom. Für Verstärkungszwecke wurden im allgemeinen geringere Anodenspannungen und kleinere

1) Von einer Wiedergabe der Anodenstrom-Kennlinien wurde abgesehen, da die günstigsten Werte von Anodenspannung und Heizstrom für jede Lampe differierten.

Heizströme als bei den Gitterstrommessungen verwendet, doch waren dann die Kriechströme wegen ihrer Kleinheit einer Messung nicht mehr zugänglich.

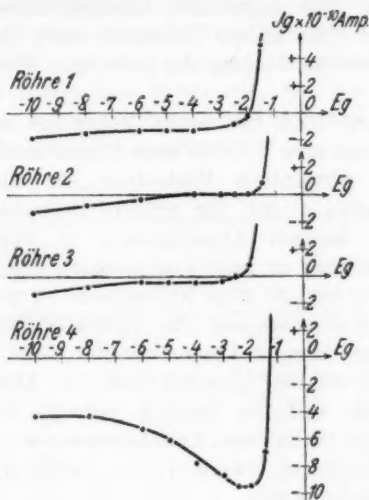


Fig. 4.

Da der primäre Photostrom nur bei großer Blendenöffnung und starker Beleuchtung der Milchglasscheibe noch meßbar war, mußte sein Wert vor jeder Verstärkungsmessung für sich festgestellt werden. Versuchte man nämlich, ihn bei eingeschalteter Verstärkerröhre zu messen, so lud sich das Gitter hierbei so stark negativ auf, daß der ganze Anodenstrom abgebremst wurde und die schon früher erwähnte Trägheit der Röhre lästig in Erscheinung trat. Es wurde daher in der Weise verfahren, daß zu diesen Messungen Gitter und Kathode der nicht brennenden Verstärkerlampe miteinander verbunden und sie so aus dem Stromkreis ausgeschaltet wurde. Dadurch sank zwar der Gesamt Widerstand des Photozellenkreises um den Betrag des Röhrenwiderstandes, da dieser aber immer noch klein gegenüber dem Widerstand der Photozelle¹⁾

1) Größenordnung etwa $10^{11} \Omega$; der Widerstand einer Photozelle ist nicht konstant, sondern steigt mit abnehmender Spannung.

war, betrug der Fehler, der hierbei in die Verstärkungszahl einging, nur wenige Prozent im Sinne einer zu geringen Verstärkung. War so der primäre Photostrom für eine bestimmte Blendenöffnung und gegebenen Lampenabstand festgestellt konnte er für jede andere Intensität nach dem Abstandsgesetz unter Berücksichtigung der jeweiligen Blende berechnet werden.

Rosenberg fand bei seiner Röhre bis zu einer Verstärkungszahl von etwa 100000 gute Proportionalität zwischen direktem und verstärktem Photostrom für ein Intensitätsintervall von etwa 1 : 20, für größere Bereiche oder höhere Verstärkungen dagegen Abweichungen in dem Sinn, daß größeren Intensitäten zu hohe Verstärkungszahlen entsprachen. Er zog es daher vor, zu einer Nullmethode zu greifen, um die große innere Meßgenauigkeit der photoelektrischen Methode durch Annahme strenger Proportionalität nicht preiszugeben. Bei den Plattenröhren hingegen ließ die Abwesenheit der Ionengitterströme und der dadurch bedingte längere geradlinige Verlauf der Gitter- bzw. Kriechstromkurve¹⁾ entsprechend günstigere Verhältnisse erwarten, was durch eine Reihe von Versuchen bestätigt wurde.

Der Gang einer solchen Messung war folgender: Nachdem der primäre Photostrom bei großer Blende und bestimmten Lampenabstand in der vorher beschriebenen Weise ermittelt war, wurde die Verstärkerröhre eingeschaltet, nach einiger Zeit der Heizstrom auf die gewünschte Stärke feinreguliert und der Spannungsteiler im Kompensationskreis bei unempfindlichen Galvanometer G_4 (kleiner Shunt) annähernd eingestellt. Während des Einbrennens der Röhre wurde die Spannung der Photozellenbatterie nachgeprüft, das Lämpchen für die Belichtung der Zelle eingeschaltet und dauernd brennen gelassen. Die Belichtung selbst geschah durch Öffnen des Compoundverschlusses, so daß konstante Intensität des von zwei Akkumula-

1) Rosenberg schreibt die Abweichungen von der Proportionalität der Krümmung im unteren Kennlinienstück zu. Wesentlicher dürfte wohl bei schlecht evakuierten Röhren der Einfluß der Gitterstromcharakteristik sein wegen ihres steilen Verlaufes am Orte des Vorzeichenwechsels, auf welchen Punkt Rosenberg seine Gittervorspannung einstellt.

toren großer Kapazität gespeisten Lämpchens auf längere Zeitdauer angenommen werden konnte. Waren nach etwa $1\frac{1}{2}$ Stdn. völlig konstante Röhrenverhältnisse eingetreten, so wurde die Irisblende auf die gewünschte Öffnung eingestellt, die Galvanometer-Empfindlichkeit vergrößert, der Kompensationskreis nachreguliert und mit den Beobachtungen begonnen.

Von den zahlreichen Messungen, die mit den einzelnen Röhren vorgenommen wurden, seien hier drei Beobachtungsreihen an Röhre 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Heizstrom 0,43 Amp. Anodenspannung 8 Volt		0,46 Amp. 12 Volt		0,48 Amp. 12 Volt	
Photostrom $\times 10^{-12}$	Verstärkung $\times 10^3$	Photostrom $\times 10^{-12}$	Verstärkg. $\times 10^3$	Photostrom $\times 10^{-12}$	Verstärkg. $\times 10^3$
90,0	(1467)	90,0	(918)	90,0	(765)
40,0	(1070)	40,0	(820)	40,0	718
22,5	(950)	22,5	778	22,5	687
14,4	886	14,4	768	14,4	685
10,0	865	10,0	775	10,0	685
5,6	850	5,6	759	5,6	714
2,5	880	2,5	780	2,5	702
0,9	861	0,9	777	0,9	695
0,62	872	—	—	—	—
0,46	848	—	—	—	—
Mittel	866×10^3		772×10^3		698×10^3
mittlerer Fehler	$\pm 1,6\%$		$\pm 1,1\%$		$\pm 1,9\%$

Tab. 1 veranschaulicht für diese Röhre den Zusammenhang zwischen primärem und verstärktem Photostrom bei drei verschiedenen Heizströmen von 0,43, 0,46 und 0,48 Amp. Die jeweilig günstigsten Anodenspannungen schwankten dabei zwischen 8 und 12 Volt und wurden durch Sonderversuche für jede Röhre ermittelt. Für jede Intensität wurde dreimal beobachtet und die gemittelten Einzelwerte in die Tabelle eingetragen. Die eingeklammerten Verstärkungswerte liegen schon außerhalb des Proportionalitätsbereiches und wurden bei Berechnung der mittleren Verstärkung unberücksichtigt gelassen.

Während bei der von Rosenberg verwendeten Röhre der Einfluß einer Änderung der Anodenspannung oder des Heiz-

stromes sehr beträchtlich ist, zeigten sich die Plattenlampen infolge Abwesenheit der Ionengitterströme viel unempfindlicher dagegen. Aus dem gleichen Grunde war hier eine Vergrößerung der negativen Gittervorspannung durch Erhöhung des Heizdrahtpotentials gegen Erde¹⁾ für den Verstärkungsgrad fast belanglos. Dadurch entfiel auch die Notwendigkeit der Verwendung zweier größerer Regulierwiderstände und einer Batterie von entsprechend hoher E. M. K. im Heizkreis, was im Hinblick auf die gewünschte Vereinfachung der Versuchsanordnung nun zu begrüßen war.

Was nun die Proportionalität des verstärkten Stromes mit der Lichtintensität betrifft, so ist aus Tab. 1 zu entnehmen, daß auch bei diesen Röhren von einer gewissen, vom Verstärkungsgrad abhängigen oberen Grenze an zu größeren Intensitäten zu hohe Verstärkungszahlen gehören, und zwar wird die Erscheinung um so ausgeprägter, je höher die Verstärkung ist. Betrachtet man die Abweichungen der Einzelwerte von der mittleren Verstärkungszahl als Zufall, was um so berechtigter sein dürfte, als hierin kein systematischer Gang zu bemerken ist, so ergeben sich, je nach dem Verstärkungsgrade, mittlere Fehler zwischen 1 und 2 Proz., eine Genauigkeit, welche von den gewöhnlichen optischen oder photographisch-photometrischen Methoden kaum erreicht wird. Während nun Rosenberg bei seiner Röhre Proportionalität innerhalb gleicher Fehlergrenzen nur für ein Intervall von etwa 1 : 20 und nur bis zu Verstärkungen von ungefähr 100000 findet, bei höheren Verstärkungen dagegen nicht unbeträchtliche Abweichungen erhält, sind bei den hier benutzten Röhren, trotz 7 bis 8 mal so hoher Verstärkung, für ein durchschnittliches Intensitätsintervall von 1 : 30 noch keine Anzeichen systematischer Abweichungen zu bemerken; nur rückt mit zunehmender Verstärkung der Bereich konstanter Verstärkung zu immer kleineren Intensitäten. Leider konnten bei der benutzten Anordnung die Beleuchtungsstärken

1) Mit jeder Erhöhung des Heizdrahtpotentials gegen Erde nimmt auch das Gitterpotential im selben Sinne, aber geringerem Betrage, je nach Güte der Gitterisolation zu (vgl. Rosenberg, Tab. 8). Damit erhöht sich aber gleichzeitig die Potentialdifferenz an den Elektroden der Photozelle, somit deren Empfindlichkeit, wodurch u. U. höhere Verstärkungen vorgetäuscht werden können.

für die Photozelle in keinem größeren Betrage wie etwa 1:200 innerhalb einer Meßreihe geändert und daher die Beobachtungen nicht auf noch kleinere Intensitäten ausgedehnt werden, indem einerseits ein Übergang zu einer kleineren Blendenöffnung während einer Beobachtungsreihe als bedenklich verworfen wurde, andererseits infolge des beschränkten Raumes in der Blechhütte eine Verlängerung der Lampenschiene nicht möglich war. Dazu kam als weiterer Übelstand die bei schwachen Intensitäten eintretende Unsicherheit der Messung infolge Kleinheit der Ausschläge am Galvanometer im Kompensationskreis, dessen Empfindlichkeit nicht voll ausgenützt werden konnte.¹⁾ Da jedoch auch bei den kleinsten gemessenen Intensitäten keine Andeutung einer systematischen Abweichung von der Proportionalität vorhanden ist, die nach den bisherigen Erfahrungen auch nicht zu begründen wäre, dürfte die Annahme der Gültigkeit des Proportionalitätsgesetzes für noch kleinere Intensitäten wohl berechtigt sein.²⁾ Damit würde sich, unter Berücksichtigung der möglichen Empfindlichkeitsgrenze des hier verwendeten Galvanometers das bisher gemessene Proportionalitätsintervall bei den vorliegenden Verstärkungsgraden auf mindestens 1:200 erhöhen, ein großer Vorteil dieser Röhren für Zwecke, welche die Anwendung einer Nullmethode verbieten.

VI. Mängel und Verbesserungsmöglichkeiten der Verstärkerröhren für vorliegende Zwecke.

Die Größenordnung der mit diesen Plattenröhren erreichten Verstärkungszahlen war bei allen drei Röhren die gleiche. Mit Lampe 2 ließen sich Verstärkungen bis zu 1,4 Millionen im Proportionalitätsbereich erzielen, doch erwies sich diese Röhre im Gegensatz zu den übrigen als sehr empfindlich gegen

1) Um die Einstelldauer des Drehspulengalvanometers nicht unnötig zu verlängern und aperiodisch zu bekommen, mußte ein Ballastwiderstand von 8000 Ω vor die Galvanometerspule geschaltet werden. Da eine Vergrößerung des Shunts über 1000 Ω nicht ratsam war, um der früher betonten notwendigen Bedingung — Kleinheit gegenüber dem Widerstand im Anodenstromkreis — noch zu genügen, konnte nur etwa der vierte Teil der maximalen Galvanometerempfindlichkeit benutzt werden. Verbesserungen in dieser Hinsicht waren geplant, konnten aber aus äußeren Gründen leider nicht mehr durchgeführt werden.

2) Vgl. hierüber auch S. 220.

mechanische Erschütterungen, was entweder auf ungenügende Spannung des Glühdrahtes oder auf schlechten Kontakt des Glühfadens an dessen Einklemmstellen zurückzuführen sein dürfte. Bei künftigen Spezialkonstruktionen dieser Röhren für derartige Verstärkerzwecke wäre daher auf besonders sorgfältige Montierung des Glühfadens zu achten.

Eine weitere sehr wesentliche Verbesserung von Verstärker-
röhren für alle Zwecke, bei denen es sich um Verstärkung schwächster Ströme handelt, möge hier angeregt werden.

Betrachtet man die Gitterströme in Fig. 4, so fällt ein kleiner Kriechstrom auf, welcher schon vor Einsetzen des Elektronen-Gitterstroms, aber mit entgegengesetztem Vorzeichen vorhanden ist und wohl nur durch eine gewisse Leitfähigkeit des erhitzten Glases an den Einschmelzstellen der Zuführungsdrähte bei brennender Lampe erklärt werden kann, nachdem durch die früher beschriebene Präparation der Röhren die Gitterisolation äußerlich soweit als möglich verbessert worden war. Damit steht auch die Tatsache im Einklang, daß Lampe 2, bei welcher dieser Kriechstrom für einen längeren Bereich der Gittervorspannung nicht mehr nachweisbar war, am besten verstärkte. Zur Entscheidung dieser Frage wurde folgender Versuch angestellt: Dicht neben eine präparierte Verstärkerröhre (Nr. 1), deren Gitterzuführung mit einem Braunschens Elektrometer — bei geerdeten übrigen Elektroden — verbunden war, wurde eine Kohlefaden-Glühlampe von 50 Kerzen gestellt und die Gitterisolation vor und nach Einschalten der Glühlampe gemessen. Die einwandfreie Isolation der kalten Röhre geht aus Tab. 2 hervor, in welcher die Entladezeiten des vor Versuchsbeginn auf 1500 Volt geladenen Elektrometers eingetragen sind.

Tabelle 2.

Ladung Volt	Entladezeit		Ladung Volt	Entladezeit	
	Min.	Sek.		Min.	Sek.
1500	—	0	900	6	20
1400	—	38	800	8	0
1300	1	20	700	9	50
1200	2	22	600	12	30
1100	3	28	500	15	25
1000	4	40			

Nun wurde die Röhre 5 Min. lang durch Einschalten der Glühlampe bestrahlt, die Isolation geprüft und weiterhin das allmähliche Abklingen der Isolationsverschlechterung mit fortschreitendem Temperaturrückgang nach Abschalten der Lampe beobachtet. Folgende kleine Tabelle gibt hierüber Aufschluß.

Tabelle 3.

Spannungsabnahme aus Elektrometer	Hierzu nötige Zeit in Sekunden
700 auf 600 Volt	160 Sek. vor der Bestrahlung
700 „ 600 „	11 „ nach 5 Min. Bestrahlung
700 „ 600 „	38 „ 1 Min. nach Ausschalten der Lampe
700 „ 600 „	95 „ 5 „ „ „ „ „
700 „ 600 „	140 „ 25 „ „ „ „ „

Eine beträchtliche Verschlechterung der Isolierfähigkeit des Glases durch die Erwärmung ist hiernach unverkennbar. Die „Trägheit“ der Verstärkerröhren, die Rosenberg lediglich dem Ionengitterstrom zuschreibt, dürfte sich demnach ungezwungener durch die verschiedene Erwärmung und damit Isolierfähigkeit des Glases an der Einschmelzstelle der Gitterzuführung deuten lassen, die bei jeder Glühstromänderung auftritt und erst nach längerer Zeit konstant wird.¹⁾ Auch die Erscheinung, daß nach Einschalten der Verstärkerröhre geraume Zeit verstreicht, bis der Anodenstrom — infolge Abnahme der negativen Gittervorspannung durch die allmählich steigende Leitfähigkeit des Glases — konstanten Wert angenommen hat, steht hiermit im Einklang, ebenso die Tatsache, daß Messungen des Verstärkungsgrades kurz nach Einschalten der Röhre, die allerdings infolge des noch langsam steigenden Anodenstromes und ungenügender Kompensation nur ganz roh ausgeführt werden konnten, ganz bedeutend höhere Werte ergaben, wie nach eingetretener Konstanz der Röhre.

1) Rosenbergs Versuch, eine Verschlechterung der Gitterisolation seiner Röhre durch äußerliche Erwärmung derselben in der Bunsenflamme nachzuweisen, mußte an der zu geringen Einwirkung auf die Einschmelzstelle im Innern der als Dewargefäß wirkenden Röhre scheitern.

Damit ergibt sich aber ein weiterer Gesichtspunkt, den Wirkungsgrad einer Röhre zu steigern. Als erstes Erfordernis haben wir bereits die Notwendigkeit besten Vakuums kennen gelernt. Gelingt es uns, die Isolation des Gitters durch Verminderung der Leitfähigkeit des Glases noch weiter zu verbessern, so wird man noch höhere Verstärkungsgrade erwarten dürfen.

Hierzu bieten sich zwei Wege: Entweder man verlegt die Gitterzuführung möglichst weit von den Einschmelzstellen der übrigen Elektroden weg oder man kühlt die Röhre während des Betriebes entsprechend ab. Da mir Röhren mit gesonderter Gitterzuführung nicht sogleich zur Verfügung standen¹⁾, wurden inzwischen Abkühlungsversuche der Röhre vorgenommen. Hierzu wurde über diese in dem Kupferkästchen ein sie dicht umschließendes, doppelwandiges, zylindrisches, mit dickem Filz überzogenes Messinggefäß mit abnehmbarem Deckel gestülpt. Zur Füllung wurde zunächst schmelzendes Eis, sodann eine Kältemischung von Eis und Kochsalz, schließlich ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aceton verwendet und mit den Verstärkungsmessungen jedesmal so lange gewartet, bis Temperaturgleichgewicht eingetreten war, was an dem Galvanometer im Kompensationskreis bequem verfolgt werden konnte. Fig. 5 veranschaulicht die Zunahme der Verstärkung mit Abnahme der Temperatur. Wie erwartet, ist der Abkühlungseinfluß ein sehr beträchtlicher. Selbstverständlich kann das Diagramm nur ein ungefähres Bild des gesuchten Effektes geben, da die Temperaturabnahme der in Betracht kommenden Glasstellen im Innern der Röhre während des Abkühlungsprozesses nicht gemessen werden konnte. Immerhin läßt sich aus dem steilen Anstieg der Kurve entnehmen, daß die Grenze der Verstärkungszunahme bei einer Temperatur von -79° noch nicht erreicht ist. Für diese Abkühlung war die Verstärkung bereits auf

1) Ein Auftrag an die Fa. C. H. F. Müller in Hamburg zur Herstellung einiger derartiger Plattenröhren wurde leider unter Hinweis auf die erst längere Zeit nach Auftragserteilung bekannt gewordene Patentanmeldung von Siemens & Halske, welche für ihren Röntgendosismesser Zweigitterröhren mit gesonderter Gitterzuführung „zum Zwecke der Erzielung eines großen Oberflächenwiderstandes“ verwenden, abgelehnt.

15,5 Millionen gestiegen, eine Leistung, welche es bei der hier verwendeten und auf höchste Empfindlichkeit gebrachten Photozelle ermöglichen würde, das Licht einer Hefnerkerze in etwa 10 km Abstand von der Zelle noch galvanometrisch nachzuweisen. Nimmt man an, daß das Auge noch Sterne 6. Größe

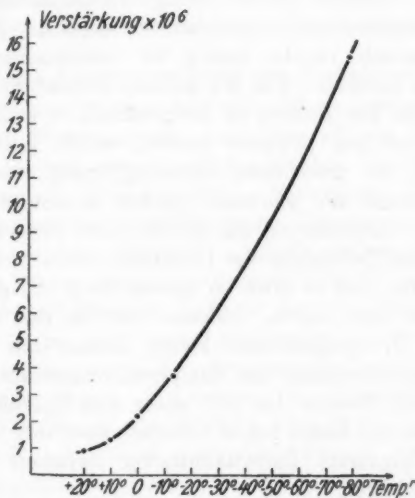


Fig. 5.

wahrzunehmen vermag, so empfängt es (bei 3 mm Pupillenöffnung) von einem solchen Stern nach Drude¹⁾ etwa dieselbe Energiemenge — $0,6 \times 10^{-8}$ Erg pro Sek. — wie von einer Hefnerkerze in 11 km Entfernung, so daß die Hoffnung berechtigt erscheint, mit Photozelle und Verstärkerröhre noch Lichtintensitäten photometrieren zu können, die an der Empfindlichkeitsgrenze des Auges liegen.

Entsprechend der Verbesserung der Gitterisolation und der dadurch bedingten höheren negativen Gittervorspannung nahm der Anodenstrom während eines Abkühlungsversuches

1) P. Drude, Lehrbuch der Optik, S. 472.

allmählich ab. Bei -79° betrug er noch etwa 80 Proz. seines ursprünglichen Wertes bei Zimmertemperatur.

Da das Kalorimeter nur wenig Kältemischung faßte, auch längere Zeit gewartet werden mußte, bis die Abkühlung in Röhreninnern und damit die Verstärkung konstant geworden war, konnten nach eingetretener Konstanz keine ausführlichen Meßreihen, sondern lediglich einige Beobachtungen für verschiedene Intensitäten vorgenommen werden. Der Proportionalitätsbereich rückte analog zu entsprechend kleineren Intensitäten herunter. Für die meisten Zwecke wäre natürlich ein Abkühlen der Röhren zu umständlich, es sollte durch die Versuche auch nur bewiesen werden, welche Leistungen man von Röhren mit gesonderter Gitterzuführung erwarten kann. Vielleicht könnte der Einwand erhoben werden, daß mit fortschreitender Verbesserung der Isolation des Gitters sich dieses schließlich bei Belichtung der Photozelle immer weiter negativ aufladen wird, wie es etwa an dessen Stelle ein gut isoliertes Elektrometer tun würde. Indessen war bei den vorliegenden Versuchen für entsprechend kleine Intensitäten noch kein Kriechen des Ausschlags am Kompensationsgalvanometer wahrzunehmen, ein Beweis, daß sich unter dem Einfluß des Photostromes auch bei diesen hohen Verstärkungen sehr schnell eine bestimmte konstante Potentialdifferenz zwischen Gitter und Kathode ausbildet.

Die Verwendung von gut ausgepumpten Röhren ohne Ionengitterströme bringt mit sich, daß eine Veränderung der Verstärkungszahl, wie sie Rosenberg durch Variieren der negativen Gittervorspannung, des Heizstromes oder der Anodenspannung beliebig vornehmen konnte, nur in engen Grenzen möglich ist, weshalb hier ein anderer Weg eingeschlagen werden muß. Als zweckmäßig dürfte sich hierzu ein künstlicher Nebenschluß zwischen Gitter und Kathode der Röhre erweisen, welcher den Verstärkungsgrad rasch in jederzeit reproduzierbarer Weise zu ändern gestatten würde. Mit einem Satz von Nebenschlüssen verschiedener Größe, für welche sich wegen ihrer Konstanz am besten durch Kathodenzerstäubung leitend gemachte, eventuell in evakuierte Glasröhrchen eingeschmolzene Bernsteinstäbchen eignen dürften, könnte der Meßbereich der Anordnung in bequemster Weise innerhalb großer Grenzen

variiert werden.¹⁾ Provisorische Versuche mit Silitstäbchen als Nebenschlüsse bestätigten die Brauchbarkeit dieser Art der Verstärkungsregulierung.

Erwähnt sei noch, daß Versuche, eine Zweigitterröhre von Siemens & Halske mit Raumladungszerstreuungsgitter für vorliegende Zwecke zu verwenden, die infolge ihrer großen Kennliniensteilheit Vorteile versprach, wegen der enormen Ionengitterströme dieser Röhre aufgegeben werden mußten.

B. Versuche über Verstärkung von Ionisationsströmen.

Es stand zu erwarten, daß sich die im vorigen Abschnitt beschriebenen Plattenlampen auch bestens zur Verstärkung schwächster Ionisationsströme eignen würden, ein Problem, das von Siemens & Halske durch Herausgabe ihres neuen Röntgendosismessers für medizinische Zwecke, — also verhältnismäßig intensive Ströme — bereits gelöst wurde.²⁾ Zur Prüfung der Verwendbarkeit vorliegender Anordnung wurde an Stelle der photoelektrischen Zelle in das Kupferkästchen eine kleine, etwa 9 cm lange und 2,5 cm weite zylindrische, rückwärts mit Aluminium und Blei verschlossene Ionisationskammer aus Messing eingesetzt. Ein System von Bleiblenden schützte die ganze Anordnung vor direkter Einwirkung der Röntgenstrahlen und ließ nur ein schmales Bündel von Strahlen, welche außerhalb der Blechhütte mittels einer kleinen, von einer zwanzigplattigen Leunerschen Influenzmaschine gespeisten Röntgenröhre erzeugt wurden, bei Umklappen eines Bleischirmchens in die Ionisationskammer eindringen. Um vergleichende Messungen anstellen zu können, wurde in dem Beobachtungshäuschen noch ein Saitenelektrometer nach Edelmann aufgestellt, dessen Saite an Stelle des Gitters der Ver-

1) Nach Rosenberg, der bei seinen Untersuchungen über die Erregungserscheinungen der Photozellen derartige Bernsteinstäbchen verwandte, bewährten sich diese als hoher konstanter Widerstand vorzüglich. Ebenso machen Siemens & Halske bei ihrem erwähnten Röntgendosismesser von solchen Nebenschlüssen zum Ändern des Verstärkungsgrades ihrer Röhre Gebrauch.

2) Inwieweit sich eine Methode von J. C. M. Brentano — beschrieben in *Nature* 108. S. 532. 1921 — bewährt, der eine Gegenhaltung zweier Verstärkeröhrchen unter Beeinflussung des Gitters von nur einer Lampe verwendet, ist mir nicht bekannt.

stärkerröhre mittels Paraffinwippen, die oberhalb der Ionisationskammer in dem Kupferkästchen Platz fanden, mit der Sonde der Ionisationskammer verbunden werden konnte. Die Intensität der Röntgenstrahlen wurde so gewählt, daß das Elektrometer bei einer Empfindlichkeit von 45 Skalenteilen pro Volt¹⁾ nur eine ganz langsame Aufladung zeigte.

Die Resultate waren recht befriedigend: Ein Ionisationsstrom, welcher eine Aufladung des Elektrometers im Mittel um 5 Skalenteile pro Minute verursachte, ergab mit der Verstärkerröhre gemessen einen Ausschlag von 120 Skalenteilen bei einer Empfindlichkeit des Kompensationsgalvanometers von $2,3 \times 10^{-9}$ Amp. Der Verstärkungsgrad betrug hierbei rund 900000. Berechnet man aus diesen Daten die Kapazität des Elektrometers inklusive Ionisationskammer, Wippen und Zuleitungen, so ergeben sich hierfür ungefähr 180 cm, ein Wert, der durchaus plausibel erscheint, wenn man die Kapazität der zwar kleinen aber eng eingebauten Wippen sowie der zwecks statischen Schutzes in geerdeten Metallröhren geführten Zuleitung zum Elektrometer berücksichtigt. Was Empfindlichkeit betrifft, war die Anordnung zweifellos schon jetzt der elektrometrischen Messung ebenbürtig: Reduziert man obigen Galvanometerausschlag von 120 Skalenteilen auf einen Ionisationsstrom, welcher ein Elektrometer gleicher Kapazität von der Empfindlichkeit 100 Skalenteile pro Volt in 1 Minute um 1 Skalenteil aufladen würde, so wären noch etwa 11 Skalenteile, bei gleichzeitiger Verkleinerung der Kapazität des Elektrometersystems auf 50 cm noch gut 4 Skalenteile Ausschlag am Galvanometer zu erwarten. Zieht man dabei in Betracht, daß die oben angeführte Galvanometerempfindlichkeit verhältnismäßig gering ist und sicher noch verzehnfacht werden könnte, daß ferner die bei elektrometrischen Messungen lästige Zeitbeobachtung hier entfällt, daß es endlich bei Verwendung eines Galvanometers von kurzer Einstelldauer²⁾ möglich wäre, in

1) Wegen der dicken Saite im Elektrometer konnte dessen Empfindlichkeit ohne Gefahr labiler Verhältnisse nicht weiter gesteigert werden.

2) Bei dem benutzten Drehspulen-Galvanometer von Siemens & Halske betrug die kürzeste Einstelldauer etwa 15 Sek., eine verhältnismäßig lange Zeit, welche durch die Größe und Schwere des beweglichen Systems bedingt ist. Versuche mit einem Paschen-Galvanometer, das

derselben Zeit, die für eine elektrometrische Ablesung nötig ist, galvanometrisch mehrere Messungen vorzunehmen, bezw. eine ganze Beobachtungsreihe in Bruchteilen der bisher erforderlichen Zeit anzustellen, so erscheinen die Vorteile der neuen Methode entschieden beachtenswert. Durch Verwendung von Röhren mit gesonderter Gitterzuführung könnte die Leistungsfähigkeit u. U. noch beträchtlich weiter gesteigert werden. Ob allerdings bei dieser extremen Empfindlichkeit nicht schließlich innere Störungen sich bemerkbar machen, die im Prinzip der Elektronenröhre begründet sind, ob es ferner gelingt, die Anordnung dann noch genügend vor ihrem ärgsten Feind, den elektrischen Schwingungen zu schützen, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Um weitere Anhaltspunkte über die Leistungsfähigkeit der bisherigen Anordnung zu bekommen, wurde versucht, Intensitätsmessungen an Röntgenspektren damit vorzunehmen, nachdem ein solcher Aufbau anderweitig im Institut benutzt wurde und mit geringfügigen Änderungen der Verstärkermethode angepaßt werden konnte. Die bisher dort verwandte Ionisationskammer wurde übernommen und das Elektrometer durch die Verstärkerröhre ersetzt. Wenn sich auch die Empfindlichkeit der Methode schon jetzt als ausreichend erwies, gelang es in der aus äußeren Gründen beschränkten Zeit doch leider nicht, die ganze Anordnung, deren einzelne Bestandteile in zwei geordnete, durch biegsame Metallschläuche miteinander verbundene Blechkästchen eingebaut wurden, vor elektrischen Schwingungen jeder Frequenz so zu schützen, daß störungsfreies Ansprechen und einwandfreies Messen erreicht werden konnte. Eine möglichst kurze Verbindung zwischen Gitter der Verstärkerröhre und Sonde in der Ionisationskammer scheint nach den bisherigen Erfahrungen wesentlich hierfür zu sein,

als ein geradezu ideales Instrument bezüglich Einstelldauer und Dämpfung angesehen werden kann, scheiterten leider an dem bei hoher Astasierung zu geringen magnetischen Schutz des Instrumentes gegenüber den starken Erdströmen, unter welchen das hiesige Institut durch die Nähe der Straßenbahnen zu leiden hat. Die Verwendung eines Saitengalvanometers endlich käme nur bei völliger Störungsfreiheit der Anordnung in Betracht, da der Saite ohne Gefährdung keine großen Ausschläge zugemutet werden dürfen.

eine Bedingung, die sich wohl unschwer durch Verlegen der in jeder Lage arbeitenden Verstärkerröhre in ein Ansatzstück an der Ionisationskammer erfüllen ließe.

Zusammenfassung.

Durch Verwendung sehr gut evakuierter Verstärkerröhren wird nicht nur ihr Wirkungsgrad erhöht, sobald es sich um Verstärkung schwächster Ströme handelt, sondern auch der Proportionalitätsbereich zwischen unverstärktem und verstärktem Strom erweitert.

Hand in Hand damit geht eine Vereinfachung der Versuchsanordnung im Heizstromkreis der Röhre.

Verwendet man sogenannte Plattenröhren, so genügt eine Anodenspannung von 6 bis 12 Volt.

Durch Spezialkonstruktion der Röhren ist es möglich, den Verstärkungsgrad einer einzigen Röhre für schwächste Photo- bzw. Ionisationsströme auf mindestens 15 Millionen zu erhöhen. Für photoelektrische Messungen bedeutet dies die Möglichkeit, noch Lichtintensitäten zu photometrieren, die an dem Schwellenwert des menschlichen Auges liegen.

Ein ausgezeichneter Schutz der Anordnung vor elektrischen Schwingungen jeder Frequenz ist unerlässlich.

München, Physikalisches Institut der Universität,
September 1922.

(Eingegangen 16. Oktober 1922.)

3. Über die Abhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Benzol, Aceton und Glycerin von der Temperatur; von W. Graffunder.

I. Einleitung.

Von der Annahme der Existenz von Polarisations- oder Verschiebungselektronen im Innern der Molekel ausgehend, soll nach Clausius-Mosotti die Größe $\frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{1}{d}$ eine von Temperatur, Druck und Aggregatzustand unabhängige Materialkonstante sein. Zahlreiche Untersuchungen sind zur Prüfung der Richtigkeit dieser Formel angestellt worden.¹⁾

Die häufigen und starken Abweichungen von der Konstanz dieses Ausdruckes führten Debye²⁾ dazu, den Grund für diese Abweichungen in dem Vorhandensein permanenter elektrischer Momente im Innern der Molekel zu suchen. Debye kommt so zu dem vollständigen Ausdruck:

$$(1) \quad \frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{1}{d} = b + \frac{a}{T}.$$

Hierbei ist b das von den Polarisationselektronen herrührende Glied (die Konstante der Clausius-Mosottischen Formel), das temperaturabhängige Glied a/T dagegen sucht dem Einfluß der Dipole gerecht zu werden.

$$(2) \quad \frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{T}{d} = a + b \cdot T$$

ist also eine lineare Funktion der Temperatur. Die Neigung der durch diese Gleichung dargestellten Geraden ist lediglich

1) Über die Literatur betreffend die Clausius-Mosottische Beziehung: Winkelmann, Handbuch der Physik IV. S. 149. Ferner: Graetz, Handbuch der Elektrizität I, S. 221.

Über die Druckabhängigkeit: G. Falckenberg, Ann. d. Phys. 61. S. 145. 1920.

2) P. Debye, Phys. Zeitschr. 13. S. 97. 1912.

Annalen der Physik. IV. Folge. 70.

bedingt durch die Verschiebungselektronen; das Glied a dagegen, der Abschnitt auf der Ordinate für $T = 0$, bestimmt die Größe des Dipolmomentes gemäß der Beziehung

$$(3) \quad \mu = \frac{3}{\sqrt{4\pi}} \sqrt{\frac{K \cdot a}{N}},$$

worin μ das Dipolmoment, N die Zahl der Moleküle pro cm^3 , K die Boltzmannsche Konstante bedeutet. Debye prüft die Richtigkeit seiner Theorie an dem Beobachtungsmaterial von Abegg und Seitz¹⁾ an Methylalkohol, Äthylalkohol, Propylalkohol, Isobutylalkohol, Amylalkohol und an Äthyläther, bei denen der Ausdruck (2) tatsächlich eine lineare Funktion der Temperatur ist. Statt der mit der Temperatur veränderlichen Dichte wird hierbei ein für den betrachteten Temperaturbereich mittlerer Wert in die Konstanten a und b genommen, eine Vereinfachung, die sich als unzulässig erwiesen hat.²⁾

H. Isnardi und R. Gans³⁾ zeigten nun, daß die Debye'sche Theorie genaueren Messungen in weiterem Temperaturbereich, besonders an Stoffen mit großer Dielektrizitätskonstante, nicht gerecht werden kann und einer weiteren Ergänzung bedarf, welche Gans in der Berücksichtigung der zwischen den einzelnen Molekülen wirkenden Molekularfelder sieht. Im besonderen zeigte sich, daß der Ausdruck $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{T}{d}$ keine lineare Funktion der Temperatur zu sein braucht. Das Ergebnis der Gans-Isnardischen Theorie ist folgendes: 1. Sind in der Molekel keine permanenten Dipole, sondern nur quasielastisch gebundene Polarisationselektronen vorhanden, so gilt die Clausius-Mosottische Formel. 2. Sind außerdem noch permanente Dipole vorhanden, so besteht die Beziehung

$$(4) \quad \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} = C + \frac{A}{T} \Phi \left(\frac{T}{B} \cdot \frac{\sqrt{1 - \gamma D}}{\sqrt{D}} \right).$$

Hierin sind A, B, C und γ Konstante, jedoch ist γ nicht unabhängig von A, B und C , sondern es gilt:

$$\gamma = \frac{8}{3\pi} \left(\frac{BC}{A} \right)^3.$$

1) Abegg u. Seitz, Zeitschr. f. phys. Chem. 29. S. 242. 1899.

2) H. Isnardi u. R. Gans, Physik. Zeitschr. 22. S. 280. 1921.
Ferner: Zeitschr. f. Phys. 9. S. 153. 1922.

Φ ist eine von R. Gans¹⁾ in seinen analogen Überlegungen zur Theorie des Paramagnetismus eingeführte und tabellarisch niedergelegte Funktion.

In der Gleichung (4) ist C der Anteil der Verschiebungselektronen in dem Ausdruck $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$. C läßt sich aus optischen Dispersionsmessungen bestimmen gemäß der Gleichung:

$$(5) \quad C = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \left(1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2} \right),$$

wobei λ_0 die Wellenlänge der ultravioletten Eigenschwingung bedeutet. A , B und C sind aus molekularen Konstanten zusammengefaßte Ausdrücke. Es ist

$$(6) \quad \begin{cases} A = \frac{16 \sqrt{\pi} \mu^2 \cdot N_0^2}{9 R M}, \\ B = \frac{4 N_0^2 \mu^2}{3 R} \sqrt{\frac{\pi}{s^3 \cdot M \cdot N_0}}, \\ C = \frac{4 \pi N_0 \cdot g}{3 M}. \end{cases}$$

Hierin bedeutet:

- N_0 die Loschmidtsche Zahl ($6,07 \cdot 10^{23}$),
- R die universelle Gaskonstante ($8,315 \cdot 10^7$),
- s den Moleküldurchmesser,
- g die Konstante der quasielastischen Bindung,
- μ das Dipolmoment.

Die Ermittlung der Konstanten A , B und C aus Gleichung (4) kann durch ein rechnerisches Näherungsverfahren geschehen.

C. Bergholm²⁾ bemerkt in einer Arbeit über die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten einer Reihe von Flüssigkeiten, daß er auch Messungen an Benzol gemacht habe, ohne jedoch deren Ergebnisse mitzuteilen. Diese Messungen sollten daher wiederholt und außerdem der Temperaturkoeffizient von Aceton und Glycerin bestimmt werden. Während der Ausführung der hier mitzuteilenden Messung an Benzol veröffentlicht H. Isnardi³⁾ ebenfalls Untersuchungen über den

1) R. Gans, Ann. d. Phys. 50. S. 163. 1916.

2) C. Bergholm, Ann. d. Phys. 65. S. 129. 1921.

3) H. Isnardi, Die Dielektrizitätskonstanten von Flüssigkeiten in ihrer Temperaturabhängigkeit. Zeitschr. f. Phys. 9. S. 161. 1922.

Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante dieser Flüssigkeit. Diese Arbeit, die auf Veranlassung von Herrn Geheimrat Wachsmuth ausgeführt wurde, bildet den ersten Teil einer Reihe von Untersuchungen zur Klarlegung der polaren Eigenschaften von dielektrischen Flüssigkeiten und ihren Dämpfen und ihren Einflüssen auf ihr physikalisches Verhalten, die im Anschluß an eine kritische Untersuchung von P. Lertes¹⁾ im hiesigen Institut auf Anregung der Hrn. Gerlach und Lertes z. Zt. noch im Gange sind.

II. Versuchsanordnung.

Es wurde unter Verwendung von Elektronenröhren eine empfindliche Schwebungsmethode zur Messung der Dielektrizitätskonstante ausgearbeitet. Es war erforderlich, mit größter Sorgfalt alle Kapazitätsänderungen durch störende Nebeneinflüsse zu ermitteln und zu beseitigen. Die Methode der Schwingungserzeugung ist aus dem Schaltungschema Fig. 1 ohne weiteres

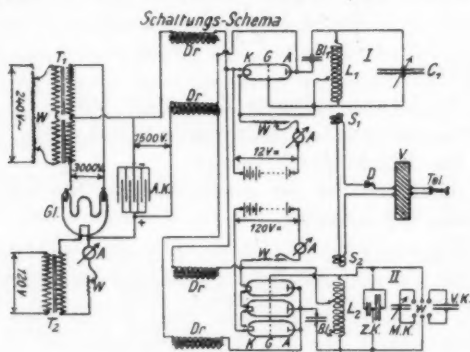


Fig. 1.

ersichtlich. In der Figur bedeuten: T : Transformator; W : Widerstand bzw. Spannungsteiler; A : Amperemeter; Gl : Glühkathodengleichrichter; $A.K.$: Ausgleichkondensator von etwa 10 M.F.; Dr : Drosselspule; K, G, A : Kathode, Gitter, Anode der Elektronenröhren (Type von 75 Watt Leistung); Bl : Blockkondensator (0,25 M.F.); L : Selbstinduktionsspule; C : Kapazität; S_1 und S_2 : Kopplungsspulen des Überlagerungskreises; D : Detektor; V : Verstärker; W : Quecksilberwippe; $V.K.$: Versuchskon-

1) P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 257. 1921 u. 8. S. 72. 1921.

densator; *M. K.*: Meßkondensator; *Z. K.*: variable Zusatzkondensatoren.

I und II sind die beiden interferierenden Schwingungskreise, S_1 und S_2 die beiden Kopplungsspulen des Überlagerungskreises, die mit den beiden Selbstinduktionen L_1 und L_2 der beiden Schwingungskreise nur sehr lose gekoppelt sind. Durch den Detektor *D* werden die Schwingungen im Überlagerungskreise gleichgerichtet und über den Verstärker *V* im Telefon hörbar gemacht. — Gemessen wurde durch Substitution des Versuchskondensators *V. K.* mittels der Wippe *W* durch den geeichten Meßkondensator *M. K.* Die Einstellung der Kondensatoren, das Umlegen der Wippe und die Fernrohrablesung der Thermometer- und Kondensatoreinstellungen erfolgten aus über 2 m Abstand vom Schwingungskreis. Als Rückkopplung fand zuerst eine Spannungsteilerrückkopplung (in der Figur gezeichnet), später eine kapazitive Rückkopplung von „Telefunken“ Verwendung, die eine leichte Veränderung der Wellenlänge von 300 bis 1000 m erlaubte. Die Verwendung dieser Rückkopplung bot den weiteren Vorteil, Fehler der Kapazitätsmessung durch starke Dämpfung zu vermeiden.

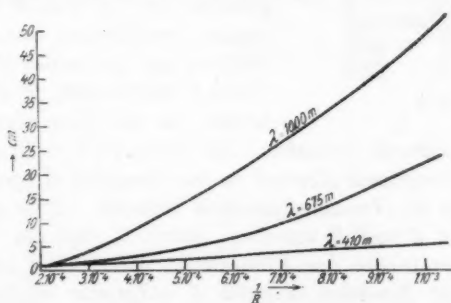


Fig. 2.

Es tritt nämlich bei wachsender Dämpfung, wie sie durch die Leitfähigkeit der Flüssigkeit im Innern des Versuchskondensators entsteht, eine Verringerung der Frequenz des Schwingungskreises, d. h. eine scheinbare Zunahme der Kapazität ein. Diese scheinbare Zunahme ist aber für verschiedene Wellenlängen verschieden. Fig. 2 zeigt diese Kapazitätzunahme in Zentimeter

in Abhängigkeit von dem induktionsfreien Widerstand R in Ohm, der als Nebenschluß einem Luftkondensator parallel geschaltet war. Aus der Differenz der gemessenen Kapazitäten, wie sie sich bei der Messung einer Flüssigkeit mit starker Leitfähigkeit bei verschiedenen Wellenlängen ergibt, folgt aus diesen Kurven (Fig. 2): 1. die Größe des Widerstandes und somit die Leitfähigkeit der Flüssigkeit; 2. die Korrektur, die an der

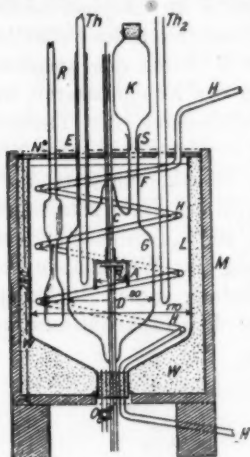


Fig. 3.

Kapazitätsmessung anzubringen ist, um die Dämpfungsfehler zu eliminieren. Diese Korrekturen hatten aber nur bei der Messung von Glycerin bei höheren Temperaturen beträchtliche Größe (s. u.).

Fig. 3 zeigt einen Schnitt durch den Versuchskondensator (ungefährer Maßstab 1 : 8). A und B sind die beiden aus Messing gefertigten Elektroden, von denen die eine, A , zur Verringerung der Streuung der Kraftlinien dosenartig ausgestaltet ist. A und B sind mit kurzen, geschlitzten Messingrohransätzen auf die beiden Glasrohre C und D aufgefädert, in denen die beiden, an die Elektroden ange-

löteten Zuleitungen verlaufen. Die Elektroden sind mit etwa 1,5 mm gegenseitigem Abstand in das Glasgefäß G eingeblasen, in dem sich die Versuchsflüssigkeit befindet. G ist mit zwei Ansatzrohren E und F versehen; durch E ragt ein Thermometer Th ins Innere der Flüssigkeit, auf F kann durch den Schliff S das Ausdehnungsgefäß K aufgesetzt werden. Auf K ist ein U-Rohr mit P_2O_5 (in der Figur nicht gezeichnet) zum Fernhalten der Luftfeuchtigkeit befestigt. Das Kondensatorgefäß G befindet sich im Innern des gläsernen Heizgefäßes L . H ist eine Heizschlange aus Glas, durch die Wasserdampf aus einem Dampfkessel geschickt werden kann, R ein durch einen Elektromotor angetriebener Glasrührer. Als Heizflüssigkeit dient Petroleum, dessen Temperatur durch das Thermometer Th_2 gemessen wird. L befindet sich, durch Watte W gut wärmeisoliert, in

einer starkwandigen Holzkiste *M*. Die Kapazität des luftgefüllten Kondensators war $c_0 = 4,246$ cm, bezogen auf ϵ_{15° von Benzol = 2,283. Zur Abkühlung der Flüssigkeit wurde feste Kohlensäure in das Petroleumbad eingeworfen. Der Ausgleich der Temperatur der Heizflüssigkeit und der Versuchsflüssigkeit erfolgte bei Benzol und Aceton ziemlich schnell, bei Glycerin, besonders bei tiefen Temperaturen, aber nur sehr langsam, da infolge der großen inneren Reibung des Glycerins jeder Ausgleich durch Strömung unmöglich war. Vor jeder Messung wurde die Temperatur unter Beobachtung eines in der Heizflüssigkeit stehenden Beckmannthermometers bis zu drei Stunden konstant gehalten.

III. Messungen.

1. Benzol.

Zur Messung wurde reinstes, thiophenfreies Benzol von E. Merck-Darmstadt verwandt. Zwecks völliger Wasserentziehung stand es wochenlang über metallischem Natrium. Schwierigkeiten bereitete die Entfernung der im Benzol gelösten Gase, die schon unterhalb des Siedepunktes zur Bildung von Gasblasen Veranlassung gaben und dadurch die Meßreihe störten. Die

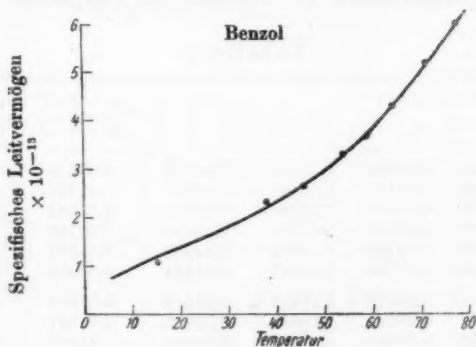


Fig. 4.

Entgasung erfolgte durch stundenlanges Auskochen im Inneren des Kondensators. Das spezifische Leitvermögen des Benzols war außerordentlich gering. Tab. 1 (Fig. 4) gibt die Änderung des Leitvermögens mit der Temperatur. Der eingeklammerte

Wert ist unsicher. Die Leitfähigkeitsbestimmungen wurden vorgenommen durch Messung der Stromstärke bei Anlegung von 250 Volt Gleichstrom an die Kondensatorplatten. Für Messung mit der Wheatstoneschen Brücke und Wechselstrom erwies sich der Widerstand als viel zu groß.

Tabelle 1.

Temp.	Widerstand in Ω	spez. Leitvermögen
15,2	$(17,5 \cdot 10^{10})$	$(1,07 \cdot 10^{-13})$
38,0	$8,12 \cdot 10^{10}$	$2,31 \cdot 10^{-13}$
45,8	$7,10 \cdot 10^{10}$	$2,64 \cdot 10^{-13}$
54,0	$5,68 \cdot 10^{10}$	$3,30 \cdot 10^{-13}$
64,2	$4,37 \cdot 10^{10}$	$4,29 \cdot 10^{-13}$
71,2	$3,61 \cdot 10^{10}$	$5,19 \cdot 10^{-13}$
77,8	$3,11 \cdot 10^{10}$	$6,02 \cdot 10^{-13}$

Tab. 2 gibt die Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Temperatur und die daraus berechneten Ausdrücke. Die Werte stimmen gut mit den Werten von Isnardi überein, außer bei den Temperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes. Dort findet Isnardi eine unverhältnismäßig starke Zunahme der Dielektrizitätskonstante mit abnehmender Temperatur, während

Tabelle 2.

t	s	$\frac{s-1}{s+2}$	$v = \frac{1}{d}$	$\frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{s_2-1}{s_2+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{s-1}{s+u} \cdot \frac{1}{d}$
5	2,302	0,30264	1,11746	0,33819	0,01634	0,21095
10	2,295	0,30151	1,12408	0,33892	0,01707	0,21128
15	2,283	0,29955	1,13090	0,33876	0,01691	0,21095
20	2,276	0,29840	1,13773	0,33950	0,01765	0,21128
25	2,268	0,29709	1,14465	0,34006	0,01821	0,21149
30	2,259	0,29580	1,15167	0,34044	0,01859	0,21156
35	2,248	0,29378	1,15881	0,34044	0,01859	0,21086
40	2,239	0,29228	1,16606	0,34082	0,01897	0,21143
45	2,228	0,29044	1,17345	0,34082	0,01897	0,21119
50	2,219	0,28893	1,18096	0,34121	0,01936	0,21127
55	2,207	0,28690	1,18861	0,34101	0,01916	0,21092
60	2,198	0,28537	1,19640	0,34142	0,01957	0,21100
65	2,190	0,28400	1,20435	0,34204	0,02019	0,21123
70	2,180	0,28229	1,21245	0,34226	0,02041	0,21117
75	2,171	0,28074	1,22072	0,34271	0,02086	0,21128
80	2,161	0,27901	1,22916	0,34295	0,02110	0,21123

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{d}$	$\frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{d}$
278	94,016	4,5418	1,4549	0,46293
283	95,915	4,8314	1,4557	0,45807
288	96,891	4,8704	1,4509	0,45238
293	99,473	5,1706	1,4517	0,44703
298	101,339	5,4275	1,4514	0,44206
303	103,152	5,6313	1,4500	0,43677
308	104,854	5,7243	1,4429	0,43196
313	106,676	5,9365	1,4447	0,42572
318	108,379	6,0906	1,4410	0,41979
323	110,212	6,2545	1,4396	0,41458
328	111,852	6,2848	1,4347	0,40855
333	113,692	6,5157	1,4333	0,40338
338	115,608	6,8226	1,4332	0,39855
343	117,396	7,0017	1,4307	0,39301
348	119,261	7,2576	1,4295	0,38780
353	121,061	7,4475	1,4271	0,38245

bei meinen Messungen keine merkbare Änderung des Temperaturkoeffizienten zu beobachten war, obwohl das Benzol bis um 2° unterkühlt wurde.¹⁾

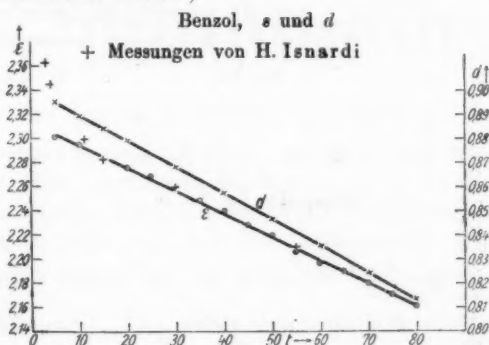


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt den Gang von ε und d mit der Temperatur. Der Verlauf der Kurve ist vollkommen geradlinig. Der Wert

1) Den starken, von Isnardi gefundenen Anstieg hätte man durch die Annahme deuten können, daß sich oberhalb des Gefrierpunktes, vielleicht durch Assoziation oder Bildung von Molekülkomplexen ein permanentes Moment herausbildet.

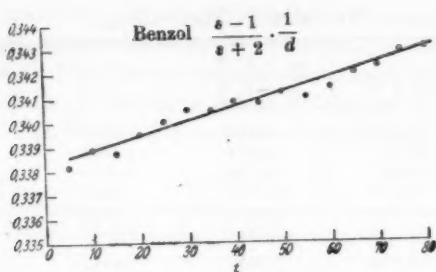


Fig. 6.

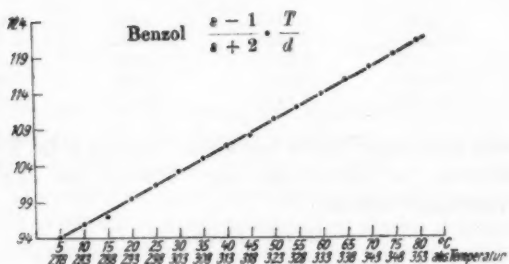


Fig. 7a.

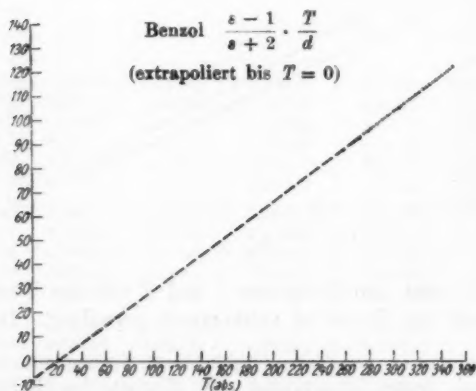


Fig. 7b.

des Clausius-Mosottischen Ausdrucks ist in Fig. 6 dargestellt. Er zeigt eine sehr geringe Zunahme mit wachsender Temperatur. Wegen des sehr großen Maßstabes der Ordinate treten die Meßfehler der einzelnen Punkte stark hervor. Fig. 7a und 7b zeigen den geradlinigen Verlauf des Ausdrucks $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{T}{d}$. In Fig. 7b ist die Gerade bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate bei $T = 0$ verlängert. Der Abschnitt auf der Ordinate ist sehr klein und negativ: Benzol hat nach der Debye'schen Theorie keine Dipole. Dasselbe Ergebnis erhielt P. Lertes¹⁾ aus dem fehlenden Dipolrotationseffekt. Berechnet man mit H. Isnardi aus der Dispersionskurve im sichtbaren Gebiet die Konstante C zu 0,32185, so folgt aus der fünften Spalte der Tab. 2 durch Subtraktion von C der Ausdruck $\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{1}{d}$, das ist die sechste Spalte der Tab. 2. Versucht man, mit diesen Werten die Konstanten A und B der Gansschen Beziehung (4) zu ermitteln, so ergeben sich keine endlichen Lösungen. Es sind auch nach der Theorie von Gans keine Dipole vorhanden.

Entsprechend den verschiedenen Ausdrücken für die Refraktionsformel im optischen Gebiet:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} = \text{const}; \quad \frac{n^2 - 1}{d} = \text{const}; \quad \frac{n - 1}{d} = \text{const}$$

wurden auch noch die Ausdrücke $\frac{\epsilon - 1}{d}$ und $\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{d}$, die in den beiden letzten Spalten von Tab. 2 aufgeführt sind, ausgerechnet. Die besonders sorgfältigen Messungen von G. Falckenberg²⁾ über die Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante hatten für die meisten der von ihm untersuchten Flüssigkeiten die beste Konstanz für den Ausdruck $\frac{\epsilon - 1}{d}$ ergeben. Gemäß der Beziehung $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + u} \cdot \frac{1}{d}$ wurde auch noch die Wienersche Formzahl u für Benzol berechnet und die Konstanz dieses Ausdruckes geprüft (Spalte 7). Es ergab sich $u = 4,595$. Aus der Druckabhängigkeit bestimmte Ortva³⁾ die Wienersche Formzahl für Benzol zu 27.

1) P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 56. 1921.

2) G. Falckenberg, Ann. d. Phys. 61. S. 145. 1920.

3) R. Ortva, Ann. d. Phys. 36. S. 1. 1911.

In dem Temperaturbereich von 5 bis 80° beträgt die Änderung von

ϵ	d	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{d}$	$\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{d}$
6,30	9,55	1,40	1,93	1,89 Proz.

In demselben Temperaturbereich ergaben sich für die Temperaturkoeffizienten:

$$\frac{d\epsilon}{dt} = 0,0019; \quad \frac{d\epsilon}{dt} = 0,0015; \quad \frac{d \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}}{dt} = 0,0000635.$$

2. Aceton.

Die Messung geschah mit reinstem Aceton der Firma Merck. Zur Entgasung wurde es wie Benzol längere Zeit im Innern des Kondensators ausgekocht. Die Dichte betrug bei 21° C. 0,791, das entspricht nach einer Tabelle von M. Ebrog (zitiert nach Landolt-Börnstein) einem Gehalt von 100 Proz. Aceton. Das Leitvermögen war wesentlich größer als das von Benzol, zeigte aber keinen so starken Temperaturgang. Bei Zimmertemperatur betrug der Widerstand zwischen den Kondensatorplatten 2560 Ω , entsprechend einem spezifischen Leitvermögen von $7,32 \cdot 10^{-6}$ 1/ Ω . Tab. 3 gibt die Ergebnisse der Messung der Dielektrizitätskonstante und der daraus abgeleiteten Größen. Die Volumänderung mit der Temperatur ist berechnet nach einer von Zander¹⁾ gegebenen Formel, die durch noch unveröffentlichte dilatometrische Messungen von H. Zschiesche im hiesigen Institut auf weniger als $\frac{1}{2}$ Promille bestätigt wurde. Die Meßgenauigkeit war bei Aceton wesentlich schlechter als bei Benzol und Glycerin, obwohl keine größeren prinzipiellen Schwierigkeiten bestanden. Fig. 8 zeigt den geradlinigen Verlauf von ϵ , Fig. 9 den ebenfalls geradlinigen Verlauf des Clausius-Mosottischen Ausdrucks, der eine wesentliche Zunahme mit wachsender Temperatur zeigt. Der Gang ist derselbe wie bei Benzol. Infolge der Zunahme des Clausius-Mosottischen Ausdrucks ist auch

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$$

(Fig. 10) nicht, wie Debye es verlangt, eine lineare Funktion

1) A. Zander, Dissert. Königsberg. Lieb. Ann. 214. S. 138. 1882.

der Temperatur. Eine Extrapolation bis $T = 0$ ist demnach nicht berechtigt und führt zu einem negativen Wert von a , der physikalisch bedeutungslos ist.

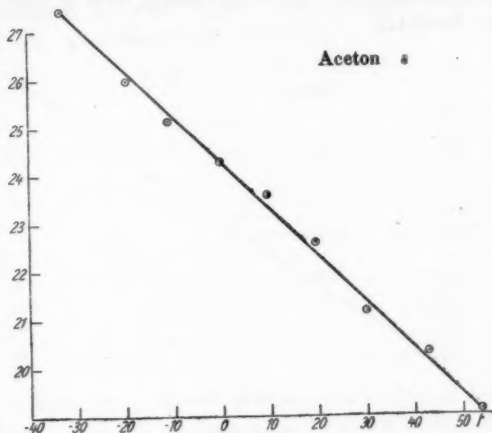


Fig. 8.

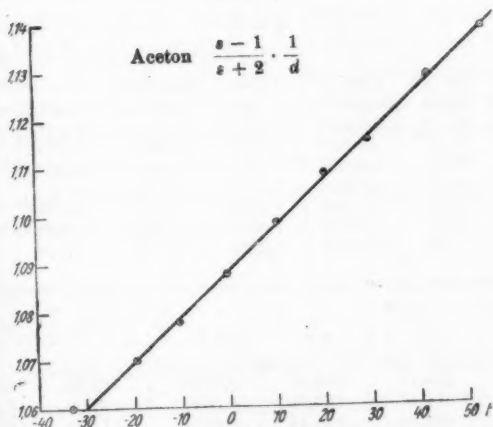


Fig. 9.

Während also Debye (vgl. S. 226) auf Grund der Messungen von Abegg¹⁾ zu dem Ergebnis kommt, daß permanente Momente

1) Abegg, a. a. O.

im Aceton vorhanden sein müssen, da der Ausdruck $\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$ stark Abnahme mit zunehmender Temperatur zeigt, ergibt sich unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit von d das entgegengesetzte Resultat.

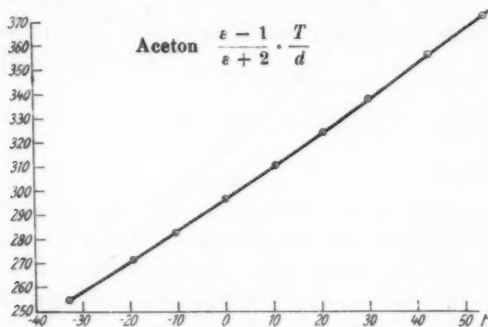


Fig. 10.

Tabelle 3.

t	ε	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2}$	$v = \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{d}$	$\frac{\sqrt{\varepsilon - 1}}{d}$
- 32,9	27,44	0,89810	1,1805	1,06020	31,213	5,0033
- 19,4	26,00	0,89285	1,1989	1,07044	29,972	4,9143
- 10,7	25,19	0,88967	1,2119	1,07819	29,316	4,8707
0	24,28	0,88584	1,2285	1,08826	28,601	4,8255
+ 9,7	23,57	0,88267	1,2447	1,09866	28,093	4,7982
+ 19,5	22,65	0,87830	1,2619	1,10828	27,320	4,7436
+ 30,2	21,19	0,87063	1,2818	1,11578	25,876	4,6184
+ 42,5	20,27	0,86529	1,3050	1,12922	25,147	4,5704
+ 54,0	19,09	0,85775	1,3283	1,13931	24,029	4,4755

T	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{T}{\sqrt{d}}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\varepsilon_2 - 1}{\varepsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$
240,1	254,55	260,87	0,78983	189,64	0,86040
253,6	271,46	277,68	0,80007	202,90	0,86034
262,3	282,81	288,77	0,80782	211,89	0,86151
273,0	297,10	302,59	0,81789	223,28	0,86362
282,7	310,59	315,40	0,82829	234,16	0,86686
292,5	324,17	328,58	0,83791	245,09	0,86764
303,2	336,30	343,25	0,84541	256,33	0,86173
315,5	356,27	360,43	0,85885	270,97	0,86393
327,0	372,55	376,87	0,86894	284,14	0,86040

1/2 stark
ich unter
ntgegen

Aus der Dispersion für das optische Gebiet (Tab. 4) folgt nach Beobachtungen von Brühl für die Größe C in Gleichung (4) der Wert: $C = 0,27037$ und die Wellenlänge der ultravioletten Eigenschwingung $\lambda_0 = 91,56 \mu\mu$. Aus C ergibt sich für die Konstante der quasielastischen Bindung

$$g = 6,178 \cdot 10^{-24}.$$

Tabelle 4.

$\lambda (\mu \mu)$	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	
		beobachtet	berechnet
434,09	1,37064	0,28296	0,28298
486,14	1,36674	0,28030	0,28032
589,30	1,36409	0,27848	0,27706
656,30	1,36010	0,27574	0,27578

$\sqrt{\epsilon - 1}$
 d
5,0033
4,9143
4,8707
4,8255
4,7982
4,7436
4,6184
4,5704
4,4755

Unter Benutzung dieses Wertes von C folgen die Werte von Spalte 11 und 12 in Tab. 3. Die Berechnung der Konstanten A und B der Gleichung (4) mit diesen Werten gibt, wie bei Benzol, keine endlichen Lösungen: Auch nach der Theorie von Gans sind keine nachweisbaren Dipole vorhanden. Bei seinen Untersuchungen über den Dipolrotationseffekt bei dielektrischen Flüssigkeiten hat Lertes¹⁾ das Dipolmoment für Aceton nicht berechnet, weil es für diese Bestimmungsmethode, wenn überhaupt vorhanden, zu klein war.

In dem Temperaturbereich von $-32,9$ bis $+54,0^\circ$ betragen die Änderungen von:

ϵ	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	d	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{d}$	$\frac{\sqrt{\epsilon - 1}}{d}$
35,8	4,6	11,7	7,2	26,1	11,1 Proz.

$-\frac{1}{u} \cdot \frac{1}{\epsilon}$
36040
36034
36151
36362
36686
36764
36173
36393
36040

Abgesehen von dem Ausdruck $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$, der infolge des großen Wertes von ϵ ziemlich konstant ist, zeigt die Clausius-Mossottische Formel die geringste Abweichung von der Konstanz. Möglicherweise spielen bei den Untersuchungen Assoziationen der Moleküle eine große Rolle, die ein anderes, nach außen

1) P. Lertes, Zeitschr. f. Physik 6. S. 56. 1921.

wirkendes Dipolmoment vortauschen können. Nach der Eötvös'schen Regel des Temperaturgangs der molekularen Oberflächenspannung scheint für Aceton ($k = 1,8$; entnommen: W. Nernst, Theoretische Chemie) ein beträchtlicher Assoziationsgrad vorhanden zu sein.¹⁾ Dasselbe folgt aus der Troutonschen Regel.

Für die Wienersche Formzahl u ergibt sich 8,84. Falckenberg²⁾ findet aus der Druckabhängigkeit für u ungefähr 41. Er weist ebenfalls auf die Möglichkeit von Polymerisation hin.

3. Glycerin.

Zur Messung gelangte reinstes Glycerin von Merck. Eine pyknometrische Dichtebestimmung ergab bei 17,5° ein spezifisches Gewicht von 1,2547. Nach Untersuchungen von G. Th. Gerlach³⁾ entspricht dies einem Gehalt von > 97 Proz. Die Bestimmung des Brechungsexponenten n_D bei 17,5° ergab:

vor und nach der Untersuchung $n_D = 1,4701$.

Danach ist nach Gerlachs Messungen (a. a. O.) der Gehalt an Glycerin 98,3 Proz. Die Abhängigkeit des Brechungsexponenten von dem Proz.-Gehalt ist sehr groß, so daß eine Änderung von 0,1 Proz. deutlich nachweisbar gewesen wäre. Die Firma Merck hatte den Gehalt mit etwa 98 Proz. angegeben.

Für die Ausdehnung des Glycerins gibt Emo⁴⁾ folgende Formel:

$$v_t = v_0 (1 + 0,004853 t + 0,0004895 t^2).$$

Eigene Messungen ergaben eine ausgezeichnete Übereinstimmung mit dieser Formel, wie Tab. 5 zeigt, wobei das Volumen bei 0° = 1,00 gesetzt ist. Auf Grund dieser sehr guten

1) Man muß unterscheiden zwischen der Frage nach dem elektrischen Moment eines Moleküles und der Frage nach dem dielektrischen Verhalten der Flüssigkeit. Daß Assoziationen im flüssigen Zustande z. B. die Existenz von permanenten Dipolen gänzlich verschleiern können, folgt sehr klar aus den Messungen von Jona an Methylalkoholdampf (Existenz von Dipolen) und den Messungen an flüssigem Methylalkohol, aus denen (Isnardi, a. a. O.) keinerlei Schlüsse auf Dipole zu ziehen sind.

2) G. Falckenberg, a. a. O.

3) G. Th. Gerlach, Zeitschr. f. analyt. Chemie. 24. 1885.

4) A. Emo, Ber. chem. Ges. 16. S. 1857. 1883.

Übereinstimmung wurde zur Berechnung der Dichteänderung die Emosche Formel herangezogen.

Tabelle 5.

t	v berechnet	v gemessen
25	1,012438	1,012438
35	1,01758	1,0176
45	1,02283	1,0228
55	1,02817	1,0282
65	1,03361	1,0336
75	1,03914	1,0391
85	1,04479	1,0448

Die große Zähigkeit des Glycerins, sirup- bis wachsartige Konsistenz bei tiefen Temperaturen, machte einen Wärmeausgleich durch Strömung unmöglich, so daß die Temperatur außerordentlich lange konstant gehalten werden mußte, um Temperaturgleichgewicht zu garantieren. Andererseits mußten die Messungen selbst sehr schnell ausgeführt werden, um eine Erwärmung durch die starken Dämpfungsverluste zu vermeiden. Wegen der Dämpfung bei hohen Temperaturen wurden zunächst zwei, schließlich drei Elektronenröhren parallel geschaltet. Die Leitfähigkeit nahm, entsprechend der Beweglichkeit, mit wachsender Temperatur rapid zu; sie betrug bei 20° C $2,6 \cdot 10^{-9}$ 1/ Ω . Die Messungen bei tiefen Temperaturen wurden hauptsächlich deshalb angestellt, um die nach der Debyeschen Theorie¹⁾ der anomalen Dispersion zu erwartende Umkehr des Temperaturganges der Dielektrizitätskonstante zu beobachten. Durch Messung bei drei verschiedenen Wellenlängen wurde zweifelsfrei festgestellt, daß es sich tatsächlich um anomale Dispersion handelt, die sich infolge des großen Reibungskoeffizienten bis in das Gebiet so großer Wellenlängen verschiebt.

Rechnet man auf Grund der Debyeschen Dispersions- theorie den Verlauf von ϵ unter Berücksichtigung des Absorp- tionsindex κ aus der Formel²⁾ für den Brechungsindex n für die verschiedenen Wellenlängen aus, so ergibt sich die in

1) P. Debye, Verhandl. d. D. Phys. Gesellsch. S. 770. 1913.

2) P. Debye, a. a. O. bes. S. 791, Formel 18.

Fig. 11 ausgezogen gezeichnete Kurve für ϵ und für κ . Hierbei ist gesetzt für: die statische Dielektrizitätskonstante $\epsilon_0 = 60$, die Dielektrizitätskonstante bei schnellen Schwingungen $\epsilon_\infty = 2,1$, den Molekylradius $a = 2 \cdot 10^{-8}$ cm, die absolute Temperatur $T = 290^\circ$, den molekularen Reibungskoeffizienten¹⁾ $\eta = 0,01$.

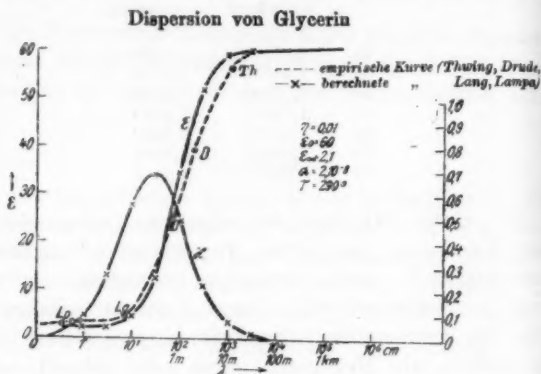


Fig. 11.

Die berechnete Kurve stimmt ziemlich gut überein mit den Beobachtungen von Lampa, Lang, Drude und Thwing, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind. (Zitiert nach Landolt-Börnstein.)

Beobachter	Lampa ²⁾			Lang ³⁾	Drude ⁴⁾		Thwing ⁵⁾
λ (cm)	0.4	0.6	0.8	8.5	75	200	1200
ϵ	2,62	3,1	3,4	4,4	25,4	39,1	56,2

Besonders im oberen Teil würde die Übereinstimmung noch besser sein, wenn statt des Wertes 60 der Thwingsche

1) Die Einsetzung des gewöhnlichen inneren Reibungskoeffizienten für Glycerin verschiebt die Dispersion in das Gebiet viel zu großer Wellenlängen.

2) A. Lampa, Wien. Ber. 105. S. 587 u. 1049. 1896.

3) V. v. Lang, Wien. Ber. 105. S. 253. 1896.

4) P. Drude, Wied. Ann. 58. S. 1. 1896.

5) Ch. B. Thwing, Zeitschr. f. phys. Chem. 14. S. 286. 1894.

Wert 56,2 als statische Dielektrizitätskonstante eingesetzt würde¹⁾. Eine ausführliche Rechnung zeigt, daß sich bei Änderung des Reibungskoeffizienten um eine Zehnerpotenz auch das Dispersionsgebiet um eine Zehnerpotenz nach rechts verschiebt. Der Vergleich der berechneten Dispersionskurve mit der bei tiefen Temperaturen beobachteten Dispersion gestattet abzuschätzen, daß der molekulare Reibungskoeffizient bei -20° 10^2 mal und bei -35° 10^3 mal so groß ist als der Wert bei Zimmertemperatur. Diese Werte dürften jedoch nicht viel mehr als der Größenordnung nach zutreffend sein, entsprechend der nur qualitativen Gültigkeit der Debyeschen Theorie (vgl. hierzu Schrödinger, a. a. O.) und den willkürlich eingesetzten Konstanten.

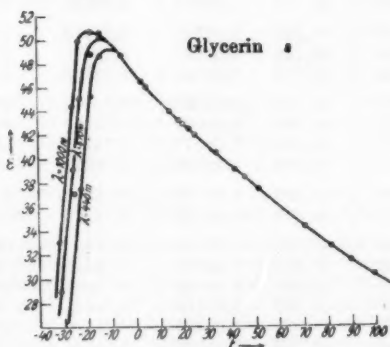


Fig. 12.

Tab. 6 (S. 244 u. 245) gibt die Ergebnisse der Messung der Dielektrizitätskonstante und die daraus berechneten Ausdrücke. Fig. 12 zeigt den Gang der Dielektrizitätskonstante und die Aufspaltung für verschiedene Wellenlängen im Dispersionsgebiet, Fig. 13 den Verlauf des Clausius-Mosottischen Ausdrucks, der mit wachsender Temperatur sehr schwach zunimmt.

Diese nur sehr geringe Zunahme hat zur Folge, daß die Kurve $\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{T}{d}$ fast geradlinig ansteigt (Fig. 14). Eine Extra-

1) Auch die hier eingesetzten numerischen Werte ϵ_{∞} und α sind nicht frei von Willkür.

t	λ	s	$\frac{s-1}{s+2}$	$\frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{1}{d}$	T	$\frac{s-1}{s+2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{1}{d}$
-32,2	1000	32,992	0,91426	0,71238	240,8	171,541	77919
-32,0	670	29,084	0,90348	0,70407	241,0	169,681	77928
-31,3	400	19,80	0,8591	0,6697	241,7	161,866	77952
-26,4	1000	44,356	0,93528	0,73006	246,6	180,084	78058
-26,0	670	39,124	0,92705	0,72376	247,0	178,770	78072
-25,6	400	37,186	0,92344	0,72107	247,5	178,464	78085
-23,4	1000	49,864	0,94216	0,73645	249,6	183,819	78167
-22,9	670	45,093	0,93630	0,73203	250,1	183,082	78184
-22,5	400	37,446	0,92395	0,72252	250,5	180,993	78200
-18,2	1000	50,658	0,94303	0,73895	254,8	188,286	78360
-18,8	670	48,781	0,94092	0,73725	254,7	187,780	78355
-18,1	400	45,197	0,93644	0,73382	254,7	187,053	78364
-14,4	1000	50,565	0,94293	0,74019	258,6	191,415	78500
-14,5	670	50,149	0,94247	0,73981	258,5	191,241	78497
-14,5	400	48,716	0,94085	0,73853	258,5	190,912	78497
- 5,6	1000	48,737	0,94087	0,74169	267,4	198,330	78831
- 5,6	670	48,737	0,94087	0,74169	267,4	198,330	78831
- 5,5	400	48,596	0,94071	0,74161	267,5	198,383	78836
+ 3,2	400	46,490	0,93803	0,74271	276,2	205,139	79170
4,4	1000	45,998	0,93750	0,74263	277,4	206,008	79215
4,4	670	45,998	0,93750	0,74263	277,4	206,008	79215
14,4	400	43,946	0,93471	0,74405	287,4	213,841	79603
17,8	400	43,214	0,93365	0,74448	290,8	216,495	79739
18,9	400	42,961	0,93328	0,74460	291,9	217,350	79784
19,6	400	42,857	0,93312	0,74471	292,6	217,908	79809
19,9	400	43,007	0,93334	0,74499	292,9	218,209	79820
22,2	400	42,523	0,93262	0,74529	295,2	220,019	79914
24,3	400	41,991	0,93180	0,74543	297,3	221,162	79999
33,6	400	40,454	0,92934	0,74688	306,6	228,996	80369
41,1	400	39,113	0,92703	0,74794	314,1	234,897	80682
45,1	400	38,511	0,92595	0,74865	318,1	238,147	80852
50,8	400	37,487	0,92401	0,74931	323,8	242,627	81092
70,1	—	34,31*)	0,91738	0,75147	343,1	257,829	81915
81,0	—	32,69*)	0,91352	0,75277	354,0	266,488	82404
89,2	—	31,56*)	0,91061	0,75374	362,2	273,007	82774
99,2	—	30,38*)	0,90735	0,75519	372,2	281,084	83231

*) Aus je drei verschiedenen Messungen bei verschiedener Wellenlänge ermittelt.

polution des geradlinigen Teiles bis $T = 0$ liefert einen negativen Abschnitt auf der Ordinate: Nach der Theorie von Debye sind keine Dipole im Glycerin vorhanden.

ell 6.

$\frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{d}$	$\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	$\frac{\epsilon_2 - 1}{\epsilon_2 + 2} \cdot \frac{T}{d}$	$\frac{T}{\sqrt{d}}$	$\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{d}$	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + u} \cdot \frac{1}{d}$
541	77919	24,928			4,4072	
681	77928	21,885			4,1297	
866	77952	14,265			3,3347	
034	78058	33,842			5,1397	
770	78072	29,765			4,8206	
464	78085	28,256			4,6972	
819	78167	38,195			5,4641	
082	78184	34,474			5,1917	
993	78200	28,501			4,7211	
286	78360	38,912			5,5219	
780	78355	37,440			5,4163	
053	78364	34,635			5,2097	
415	78500	38,908			5,5266	
241	78497	38,580			5,5030	
912	78497	37,455			5,4223	
330	78831	37,632	0,52375	140,0508	5,4467	0,71782
330	78831	37,632	0,52375	140,0508	5,4467	0,71782
382	78836	37,522	0,52367	140,0807	5,4889	0,71766
139	79170	36,015	0,52477	144,9415	5,8397	0,71774
008	79215	35,637	0,52469	145,5490	5,3137	0,71724
008	79215	35,637	0,52469	145,5490	5,3137	0,71724
841	79603	34,186	0,52600	146,4662	5,2166	0,71768
495	79739	33,661	0,52653	153,1149	5,1808	0,71769
350	79784	33,479	0,52665	153,7291	5,1682	0,71768
908	79809	33,406	0,52677	154,1329	5,1633	0,71771
209	79820	33,530	0,52704	154,3700	5,1733	0,71806
010	79914	33,183	0,52734	155,6708	5,1496	0,71809
162	79999	32,792	0,52748	156,8198	5,1219	0,71788
996	80869	31,708	0,52890	162,1730	5,0481	0,71832
892	80682	30,750	0,53000	166,4730	4,9810	0,71844
147	80852	30,329	0,53071	168,8189	4,9520	0,71872
627	81092	29,588	0,53136	172,0544	4,8984	0,71859
829	81915	27,285	0,53352	183,0507	4,7271	0,71803
483	82404	26,114	0,53483	189,3298	4,6388	0,71781
007	82774	25,295	0,53580	194,0668	4,5758	0,71759
084	83231	24,453	0,53725	199,9645	4,5115	0,71773

Längsmittelter Wert.

Aus der Dispersionskurve im optischen Gebiet, Tab. 7 nach Beobachtungen von Listing (zitiert nach Landolt-Börnstein), folgt für C der Wert $C = 0,21795$ und für die

Wellenlänge der ultravioletten Eigenschwingung

$$\lambda_0 = 84,52 \mu\mu.$$

Aus dem Wert von C ergibt sich die Konstante der quasielastischen Bindung zu $g = 7,886 \cdot 10^{-22}$.

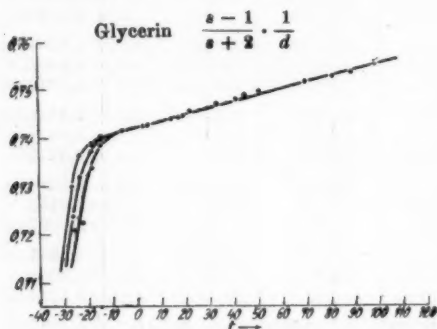


Fig. 13.

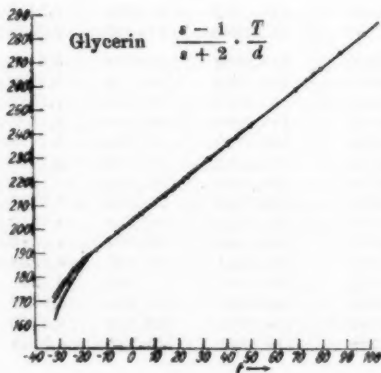


Fig. 14.

Die Anwendung der Theorie von Gans-Isnardi auf Glycerin ist nur möglich in dem Gebiet außerhalb der anomalen Dispersion, da sie im Absorptionsgebiet ihre Gültigkeit verliert. Dementsprechend sind in Tab. 6 die Ausdrücke

$\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{1}{d}$ (Spalte 10) und $\frac{\epsilon_s - 1}{\epsilon_s + 2} \cdot \frac{T}{d}$ (Spalte 11) nur für den Temperaturbereich $-5,6$ bis $+99,2^\circ$ ausgerechnet.

Tabelle 7.

λ ($\mu\mu$)	n	$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}$	
		beobachtet	berechnet
396,86	1,48532	0,22832	0,22832
486,14	1,47656	0,22479	0,22474
589,30	1,47109	0,22258	0,22258
656,30	1,46877	0,22164	0,22164

Die weitere Durchrechnung nach der Theorie von Gans-Isnardi gibt jedoch für die Konstanten A und B der Gleichung (4) keine endlichen Ausdrücke. Demnach ist auch nach der Gansschen Theorie kein nachweisbares, permanentes Moment im Glycerin vorhanden. Dem widerspricht mit großer Wahrscheinlichkeit die beobachtete anomale Dispersion.¹⁾ Schrödinger²⁾ hat allerdings darauf aufmerksam gemacht, daß es möglich ist, ohne die Annahme permanenter Dipole, sondern lediglich unter Voraussetzung aperiodisch gedämpfter Elektronen im Innern der Molekel zu formal denselben Gleichungen zu gelangen, wie Debye in seiner Theorie der anomalen Dispersion. Die Annahme derartiger aperiodisch gedämpfter Elektronen scheint aber nicht sehr naheliegend. Es ist deshalb anzunehmen, daß auch hier die Polymerisation der Moleküle ein anderes, nach außen wirkendes Dipolmoment vortäuscht, als in Wirklichkeit dem einzelnen Molekül zukommt.

Um ihre Konstanz zu prüfen, wurden ferner die Ausdrücke $\frac{\epsilon - 1}{d}$ (Spalte 9 in Tab. 6) und $\frac{\sqrt{\epsilon} - 1}{d}$ (Spalte 13) ausgerechnet. Die Wienersche Formzahl κ ergab sich zu 3,688.

1) Auch P. Lertes findet Wahrscheinlichkeit für ein Dipolmoment, welches jedoch sehr klein sein soll. (P. Lertes, Zeitschr. f. Phys. 6. S. 56. 1921.)

2) E. Schrödinger, Verhandl. d. D. phys. Ges. 13. S. 1167.

Im Temperaturbereich von -5 bis $+99,2^{\circ}$ betrugen die Änderungen:

$$\begin{aligned} \text{von } \epsilon &: 37,7 \text{ Proz.} \\ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} &: 3,56 \quad " \\ d &: 5,58 \quad " \\ \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{1}{d} &: 1,78 \quad " \\ \frac{\epsilon - 1}{d} &: 35,0 \quad " \\ \frac{\sqrt{\epsilon - 1}}{d} &: 17,42 \quad " \end{aligned}$$

Die Clausius-Mosottische Beziehung ist also am besten erfüllt.

IV. Zusammenfassung und Ergebnisse.

Mit einer empfindlichen, zu diesem Zweck ausgearbeiteten *Schwebungsmethode* wird die Dielektrizitätskonstante und ihre Änderung mit der Temperatur von Benzol, Aceton und Glycerin gemessen. Eine Änderung der Dielektrizitätskonstante um $5 \cdot 10^{-3}$ war meßbar.

Bei *Benzol* in flüssigem Zustande wird gute Übereinstimmung mit den Messungen von H. Isnardi gefunden, außer bei den Temperaturen kurz oberhalb des Schmelzpunktes, wo Isnardi einen plötzlichen starken Anstieg der Dielektrizitätskonstante beobachtet, von dem selbst bei Unterkühlung keine Andeutung gefunden wurde. Es sind keine Dipole vorhanden.

Die Auswertung der Messungen an *Aceton* in flüssigem Zustande zeigt: Weder nach der Theorie von Debye noch nach der Theorie von Gans-Isnardi lassen sich Dipole nachweisen. Dieses Ergebnis kann vorgetäuscht sein durch Assoziation der Moleküle.

Messungen an *Glycerin* in flüssigem Zustande liefern weder nach der Debyeschen Theorie noch nach der Theorie von Gans-Isnardi die Möglichkeit, das Dipolmoment zu berechnen. Auch das kann ein durch Assoziation vorgetäuschtes Ergebnis sein. Die Existenz eines Dipolmomentes bei Glycerin ist trotzdem infolge der beobachteten anomalen Dispersion außerordentlich wahrscheinlich.

Es ist aus dem Temperaturgang der Dielektrizitätskonstante in flüssigem Zustand, zum mindesten wegen der Möglichkeit von

Polymerisation, allein nicht eindeutig möglich den Entscheid über den Dipolcharakter einer Flüssigkeit zu fällen oder gar das Dipolmoment quantitativ zu berechnen.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Universität Frankfurt a. M. ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Direktor des Institutes, Hrn. Geheimrat Professor Dr. R. Wachsmuth sowie Hrn. Professor Dr. E. Madelung und Hrn. Professor Dr. W. Gerlach für ihr der Arbeit stets entgegengebrachtes reges Interesse und ihre Hilfe mit Rat und Tat bei der Ausführung der Arbeit herzlichst zu danken.

Frankfurt a. M., August 1922.

(Eingegangen 4. September 1922.)

4. Ein Verfahren, um graphisch gewonnene Schallaufnahmen auf dem üblichen glyphischen Wege (Sprechmaschine) wieder hörbar zu machen (Paka-Verfahren);

von G. Panconcelli-Calzia.

(Aus dem Phonetischen Laboratorium der Universität Hamburg.)

Schallaufnahmen auf Wachsplatten mit Berliner-Schrift werden mit einer besonderen Schalldose gemacht. Diese besteht aus einem Gehäuse aus Metall, aus einer Glasmembran und aus einem steifen Schreibstift, der an dem Gehäuse und an der Membran so angebracht ist, daß er wagerecht zur Wachsplatte schreibt. Dieser Stift endigt in einem möglichst scharf gespitzten Saphir. Die Schalldose kann bei der Aufnahme entweder stehen oder liegen. Mit Hilfe eines Schalltrichters werden die Schallwellen gegen die Membran geführt, die dadurch in Schwingungen versetzt wird. Die Schwingungen werden von dem Stift in das Wachs hineingeritzt. Dieses Verfahren, Schallschwingungen aufzuschreiben, nennt man *glyphisch*.*) Nach der Aufnahme wird die Wachsplatte graphitirt und von ihr auf galvanoplastischem Wege eine Matrize gewonnen, wovon wiederum Abzüge auf einer Hartgußmasse angefertigt werden. Diese Abzüge (vulgo: Sprechmaschinenplatten) können auf jeder käuflichen Maschine mit einer Stahlnadel abgehört werden.

Wir haben in der Experimentalphonetik eine andere Kategorie von Apparaten, wobei man anstatt den Schall *in* den Stoff, also *glyphisch*, zu schreiben, ihn nur *auf* den Stoff fixiert. Die dazu nötige Schreibvorrichtung besteht grundsätzlich betrachtet aus denselben Teilen wie die obige für *glyphische* Aufnahmen, aber mit dem Unterschiede, daß der Schreibhebel etwas länger und biegsamer ist, in einer feinen Feder, z. B. aus Horn, endigt, und die sich drehende berußte Trommel eines Kymographions berührt. Anstatt eines Hebels kann man sich auch eines Lichtstrahls bedienen. Das Verfahren, den Schall so aufzuschreiben, nennt man, im Gegensatz zu dem *glyphischen*, *graphisch*.*)

Die *glyphischen* Apparate haben den *graphischen* gegenüber den Vorzug, daß sie eine akustische Wiederbelebung, also ein Abhören des Aufgenommenen, ermöglichen. Die *graphischen* Apparate aber haben den *glyphischen* gegenüber wiederum den großen Vorteil, daß sie nicht allein eine genetische,*), sondern auch eine gennemische*) Untersuchung von phonetischen Vorgängen gestatten.

Um die Vorzüge der graphisch tätigen Apparate mit denen der glyphischen zu vereinigen, stellte ich 1920, von September bis Dezember, Versuche an. Ich übereilte mich nicht mit deren Bekanntmachung, weil ich abwarten wollte, ob sie nach längerer Zeit vor meiner eigenen Kritik noch standhalten würden. Da dieses nach zwei Jahren aber der Fall ist, so finde ich keine Bedenken, sie zu veröffentlichen. Hrn. Oberwerkmeister Schneider, der mir bei den Versuchen behilflich war, sei hier mein verbindlichster Dank ausgesprochen.

Eine Aufnahmeschalldose für glyphische Zwecke änderte ich in der Weise, daß der Stift biegsam gestaltet (Strohhalbm) und anstatt mit einem Saphir mit einer feinen Feder aus Horn versehen wurde. Anstatt eine Wachsplatte als Aufnahme-fläche zu benutzen, lötete ich auf den Teller des Aufnahme-apparates eine sauber geschliffene Scheibe aus Metall, deren obere Schicht versilbert war. Nach Berührung der Scheibe machte ich eine Sprachaufnahme.

Die Scheibe wies nun dieselben Spiralen wie eine ge-wöhnliche Sprechmaschinenplatte auf, mit dem Unterschied, daß sie nicht *in* den Stoff, sondern *auf* den Stoff geschrieben worden waren. Da, wo die Feder berührt hatte, sah man den weißen Untergrund der versilberten Scheibe wieder; schon makroskopisch waren die Schallschwingungen klar und deutlich. Ich entfernte den Teller nebst Scheibe vom Aufnahmeapparat und ließ daraus in einer Klischieranstalt auf dem üblichen photochemischen Wege ein Klischee aus Kupfer (Strichätzung) in Originalgröße anfertigen und zwar so, daß die schwarz gebliebenen Teile der Scheibe tief geätzt wurden; die Schall-schwingungen erschienen also im Relief. So gewann ich eine Matrize, von der ich eine Hartgußplatte in einer Schallplatten-fabrik herstellen ließ, um sie auf einer Sprechmaschine ab-spielen zu können.

Was meine obige Aufnahme anbelangt, so hatten sich bei dem Versuch aber zwei Fehler eingeschlichen:

1. Die Drehungsgeschwindigkeit des Tellers war aus Ver-sehen so groß gewählt worden, daß sie auf keiner gewöhnlichen Wiedergabemaschine erreicht werden konnte; eine Wiedergabe der aufgenommenen Laute war wohl zu hören, da aber die Umdrehungsgeschwindigkeit nicht ausreichte, so blieb sie zu tief und unverständlich.

2. Das von der Klischieranstalt benutzte Kupfer hatte nicht die für eine zum Stanzen bestimmte Platte nötige Beschaffenheit.

Trotz dieser zwei Fehler halte ich meine Aufgabe, eine graphisch gewonnene Aufnahme auf dem üblichen glyphischen Wege hörbar zu machen, für grundsätzlich gelöst.

Ich überlasse nun der Technik und der Industrie, dieses von mir *Paka* genannte Verfahren weiter auszubauen und weise am Ende auf die Vorzüge hin, die es gegenüber der bisher üblichen Fixierung von Schallschwingungen in den Stoff besitzt:

1. Es macht die teuren, zerbrechlichen und schweren Wachsplatten überflüssig.

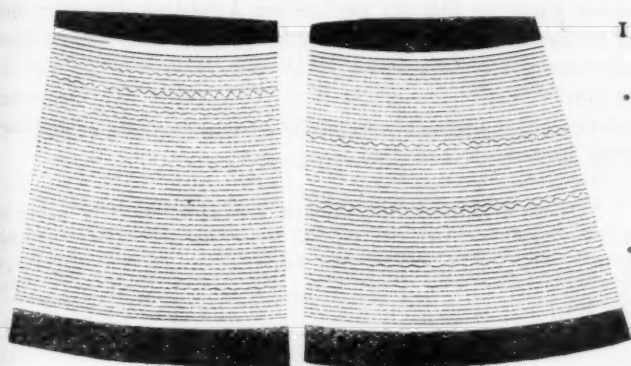
2. Es beseitigt das galvanoplastische Matrizierv Verfahren.

3. Es ermöglicht, Aufnahmen auf Platten von 50—60 bis 100 cm und mehr Durchmesser zu machen, und so den Inhalt drei- bis viermal länger zu gestalten. Der Durchmesser der Wiedergabeplatte kann dann bei dem Vervielfältigungsverfahren auf photochemischem Wege auf 25 cm (das ist heute der übliche Durchmesser der im Handel erhältlichen Sprechmaschinenplatten) reduziert werden. Eine so gewonnene Hartgußplatte würde also ca. 9—12 Minuten Spieldauer im Gegensatz zu den bisherigen Platten, deren Spieldauer bei einem 25 cm Durchmesser nur 3 Minuten und bei einem 30 cm Durchmesser ca. 4 Minuten aufweist, haben.

4. Es ermöglicht — wie schon aus 3. hervorgeht — bei der Vervielfältigung eine beliebige mechanische Regulierung der Stärke der Wiedergabe.

5. Es erfordert keine Änderungen an den im Umlauf befindlichen Wiedergabeapparaten, da die nach diesem Verfahren gewonnenen Platten Furchen aufweisen, und so auf jeder käuflichen Sprechmaschine spielbar sind. Höchstens bedürfte es einer neuen Art von Nadel, weil — wenigstens bei meiner Versuchsplatte — die Ränder der Glyphen verschieden von denen der jetzt üblichen Platten sind.

6. Es hat neben diesen praktischen Vorzügen auch einen wissenschaftlichen Wert insofern, als aus der Matrice (Klischee) ein Druckabzug der Schallschwingungen (vgl. Fig.) gewonnen



Die Originalmatrize von zwei Schallaufnahmen ließ ich auf einem Holzblock befestigen. Da die, die Schallschwingungen enthaltenden Spiralen auf der Matrize im Relief erscheinen, so hatte ich auf diese Weise Klischees gewonnen. Druckabzüge derselben zeigen die Schallschwingungen schwarz auf weiß; ihre Deutlichkeit ist von der Aufnahme abhängig.

Obige Bilder sind ein Bruchstück von Druckabzügen und stellen in Originalgröße die Schallschwingungen nach dem Paka-Verfahren (I) bzw. nach der üblichen Aufnahmemethode (II) dar. Auf (I) sind die Schwingungen ohne weiteres, auf (II) dagegen nur bei einer 6—10 fachen Vergrößerung sichtbar.

werden kann, so daß bei genügender Amplitude derselben und bei erfolgter Aufnahme eines Chronographen die unmittelbare Ausmessung von Klangfarbe, Höhe und Dauer absolut und die der Stärke relativ ermöglicht wird. Das würde den bisherigen Umwandlungsapparaten*) gegenüber zweifellos einen außerordentlichen Fortschritt bedeuten.

*) Diese experimentalphonetischen Fachausdrücke hier näher zu erklären, würde zu weit führen; ich weise auf meine *Experimentelle Phonetik*, 1921 (Sammlung Götschen Nr. 844) bzw. auf mein *Hamburger Experimentalphonetisches Praktikum*, 1922 (Otto Meissner, Hamburg) hin.

(Eingegangen 17. November 1922.)

5. 2

richt
strah
teilu
gelösfunde
Funk
atmo
Teile
Stral
als 2
cemword
Teile
als
tron
Kanstöß
Vorr
ruhe
des
setz
Gas
Den
pro

5. *Zur Frage des Umladungsmechanismus im
Kanalstrahl;
von H. Baerwald.*

Hrn. W. Wien verdanke ich den Hinweis auf eine unrichtige Folgerung aus meinen Messungen über die Sekundärstrahlung von Kanalstrahlen in Gasen, über die in einer Mitteilung: „Quantitative Bestimmung der von Kanalstrahlen ausgelösten Elektronenmengen“¹⁾ berichtet worden ist.

Als Ergebnis der Messungen war in Nr. 16, S. 183 gefunden worden, daß im Wasserstoffkanalstrahl, der, bei einer Funkenstrecke von 5 mm erzeugt, in einer Wasserstoffatmosphäre von 0,1 mm Hg Druck verläuft, auf ein bewegtes Teilchen rund 350 ruhende Molekel, auf ein sekundäres, vom Strahl erzeugtes Elektron 180 ruhende Molekel kommen, wenn als Zeitdauer der Wirkung die Sekunde, als Raumeinheit das ccm zugrunde gelegt wird.

Aus der letzten Zahl war in Nr. 17, S. 184 geschlossen worden, daß die Häufigkeit der Zusammenstöße von bewegten Teilchen mit ruhenden Gasmolekeln rund 200 mal größer ist als die Häufigkeit der Zusammenstöße mit sekundären Elektronen, ein Ergebnis, das für eine Theorie der Umladung von Kanalstrahlen in Betracht zu ziehen war.

Aber eben dieser Schluß auf die Häufigkeit der Zusammenstöße mit Elektronen enthält einen Fehler. Die stillschweigende Voraussetzung für ihn ist die, daß sowohl für die Molekel des ruhenden Gases, wie für die sekundären Elektronen der Fall des stationären Gleichgewichtes in dem vom Kanalstrahl durchsetzten Raum gegeben sei. Dies ist wohl für die Molekel des Gases, nicht aber für die ausgelösten Elektronen der Fall. Denn während in jedes vom Strahl durchquertes Raumelement pro Sekunde ebenso viele Gasmolekel aus den Nachbarbereichen

1) H. Baerwald, Ann. d. Phys. 65, S. 167—188. 1921.

eintreten, wie aus ihm in die Nachbarbereiche übergetreten sind, enteilen die in ihm sekundlich erzeugten Elektronen mit rund 10^8 cm/sec. Geschwindigkeit, ohne daß aus der Umgebung ihm ein Ersatz zuströmt. Für die Zusammenstöße der Elektronen mit Kanalstrahlteilchen kommt vielmehr nur der Teil von ihnen in Betracht, welcher durchschnittlich in der Sekunde im Erzeugungsraum verbleibt. Nimmt man der Einfachheit wegen an, daß alle Elektronen dieselbe Geschwindigkeitsrichtung haben, so verteilen sich die sekundlich in einem Element des Strahlenraumes erzeugten Elektronenmengen N über einen Zylinder, dessen Grundfläche der Querschnitt des betrachteten Raumelementes, und dessen Höhe die Geschwindigkeit v der Elektronen ist. Dem Raumelement selber verbleiben mithin nur N/v Elektronen, welche für die sekundliche Häufigkeit der Zusammenstöße in Ansatz zu bringen sind.

Daher kommen auf ein Elektron im Raumelement des Strahls nicht rund 200, sondern etwa $200 \cdot v = 2 \cdot 10^{10}$ Molekel des ruhenden Gases, und die Häufigkeit der Zusammenstöße eines Strahlteilchens mit Molekeln und Elektronen verhält sich nicht wie 200 : 1, sondern wie $2 \cdot 10^{10}$: 1. Die durch Zusammenstoß mit Elektronen im Kanalstrahl bewirkte Umladung ist also praktisch vollkommen zu vernachlässigen.

Darmstadt, Dezember 1922.

(Eingegangen 7. Dezember 1922.)

en
it
og
er
er
er
in-
ig-
em
N
les
ig-
er-
che

der
kel
ße
ält
rch
m-